

革叶山姜的化学成分研究

开亮^{1,2}, 蔡月¹, 付艳辉¹, 宋小平¹, 陈光英¹, 韩长日^{1,2*}, 郝萌²

1. 海南师范大学热带药用植物化学教育部重点实验室, 海南海口 571158

2. 海南师范大学化学与化工学院, 海南海口 571158

摘要: 目的 对革叶山姜 *Alpinia coriacea* 全草的化学成分进行研究。方法 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 柱色谱及制备型 HPLC 等色谱方法进行分离纯化, 根据波谱数据和理化性质鉴定化合物的结构。结果 从革叶山姜 90%乙醇提取物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为对羟基苯甲醛 (1)、4-甲氧基苯甲酸 (2)、乔松素 (3)、芹菜素 (4)、良姜素 (5)、山柰酚 (6)、5,7,3',4'-四羟基二氢黄酮 (7)、3,5-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮 (8)、 α -tocospiro A (9)、6 α -羟基豆甾-4-烯-3-酮 (10)、豆甾-4-烯-3-酮 (11)、7-酮基- β -谷甾醇 (12)、5 $\alpha,8\alpha$ -表二氧-(22E,24R)-麦角甾-6,22-二烯-3 β -醇 (13)、豆甾醇 (14) 和 β -谷甾醇 (15)。结论 所有化合物均为首次从革叶山姜中分离得到, 其中化合物 2、7、9~13 为首次从山姜属植物中分离得到。

关键词: 革叶山姜; 乔松素; 良姜素; α -tocospiro A; 豆甾-4-烯-3-酮; 7-酮基- β -谷甾醇

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2016)05-0717-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.05.004

Chemical constituents from *Alpinia coriacea*

KAI Liang^{1,2}, CAI Yue¹, FU Yan-hui¹, SONG Xiao-ping¹, CHEN Guang-ying^{1,2}, HAN Chang-ri^{1,2}, YU Meng²

1. Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry, Ministry of Education, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Alpinia coriacea*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by silica gel, ODS, Sephadex LH-20 column chromatographies, and preparative HPLC. Their structures were determined by physicochemical properties and spectral data analyses. **Results** Fifteen compounds were isolated from *A. coriacea*, and identified as 4-hydroxybenzaldehyde (1), anisic acid (2), pinocembrin (3), apigenin (4), izalpinin (5), kaempferol (6), 5,7,3',4'-tetrahydroxyflavone (7), 3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (8), α -tocospiro A (9), stigmast-4-ene-6 α -ol-3-one (10), stigmast-4-en-3-one (11), 7-keto- β -sitosterol (12), (22E,24R)-5 $\alpha,8\alpha$ -epidioxyergosta-6,22-dien-3 β -ol (13), stigmasterol (14), and β -sitosterol (15). **Conclusion** All compounds are isolated from *A. coriacea* for the first time, among which compounds 2, 7, and 9—13 are isolated from the plants of *Alpinia* L. for the first time.

Key words: *Alpinia coriacea* T. L. Wu et Senjen; pinocembrin; izalpinin; α -tocospiro A; stigmast-4-en-3-one; 7-keto- β -sitosterol

山姜属 *Alpinia* L. 植物隶属于姜科 (Zingiberaceae), 全世界约有 250 多种, 主要分布于亚热带地区, 我国有 46 种, 主要分布于西南部至东南部^[1]。山姜属植物果实、种子和根茎具有很高的药用价值, 一般具有散寒燥湿、消食止痛、暖胃止呕等功效^[2]。该属植物中的红豆蔻、草豆蔻、益智以及高良姜等植物均被收入《中国药典》2015 年

版。国内外学者对山姜属植物化学成分的研究结果表明山姜属植物主要含有黄酮类、萜类、二苯基庚烷类以及甾体类化合物, 现代药理活性研究表明, 该属植物具有显著的抗菌、抗肿瘤、抗氧化以及抗应激等药理活性^[3]。革叶山姜 *Alpinia coriacea* T. L. Wu et Senjen 为姜科山姜属植物, 是海南特有植物, 目前为止未见任何关于革叶山姜的化学成分及其药理

收稿日期: 2015-11-20

基金项目: 国家国际科技合作专项 (ISTCP) (2014DFA40850); 国家自然科学基金资助项目 (81360478, 21362009, 81160391)

作者简介: 开亮 (1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。E-mail: kailiang009@126.com

*通信作者 韩长日, 教授, 博士生导师。Tel: (0898)65889422 E-mail: hchr116@126.com

活性的研究报道。本课题组前期研究中发现革叶山姜的乙醇提取物具有显著的抗 HIV 活性,为了合理开发利用革叶山姜这一海南特有植物资源,筛选具有抗 HIV 活性的化合物,本课题组首次对革叶山姜的 90%乙醇提取物中的化学成分进行了系统研究,从中分离得到 15 个化合物,分别鉴定为对羟基苯甲醛 (4-hydroxybenzaldehyde, **1**)、4-甲氧基苯甲酸 (anisic acid, **2**)、乔松素 (pinocembrin, **3**)、芹菜素 (apigenin, **4**)、良姜素 (izalpinin, **5**)、山柰酚 (kaempferol, **6**)、5,7,3',4'-四羟基二氢黄酮 (5,7,3',4'-tetrahydroxy-flavanone, **7**)、3,5-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮 (3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone, **8**)、 α -tocospiros A (**9**)、6 α -羟基豆甾-4-烯-3-酮 (stigmast-4-ene-6 α -ol-3-one, **10**)、豆甾-4-烯-3-酮 (stigmast-4-en-3-one, **11**)、7-酮基- β -谷甾醇 (7-keto- β -sitosterol, **12**)、5 α ,8 α -表二氧-(22E,24R)-麦角甾-6,22-二烯-3 β -醇 [(22E,24R)-5 α ,8 α -epidioxyergosta-6,22-dien-3 β -ol, **13**]、豆甾醇 (stigmasterol, **14**) 和 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **15**)。所有化合物均为首次从革叶山姜中分离得到,其中化合物 **2**、**7**、**9**~**13** 为首次从山姜属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-400 型超导核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪 (美国热电公司); Agilent 1200 分析型高效液相色谱仪 (美国安捷伦科技有限公司); Cosmosil C₁₈ 分析型色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μ m); Dionex 制备型高效液相色谱仪 (美国戴安公司); Cosmosil C₁₈ 制备型色谱柱 (250 mm×10 mm, 5 μ m); 薄层硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Amersham Biosciences 公司); ODS 柱色谱材料 (C₁₈, 10~40 μ m, Merck 公司); 4001N 电子天平 (上海民桥精密科技仪器有限公司); BSZ-100 自动部分收集器 (上海青浦沪西仪器有限公司); 紫外分析暗箱 YOKO-ZX (武汉药科新技术开发有限公司); 旋转蒸发仪 (日本 EYELA 公司 N-1001 型); 所用试剂均为分析纯试剂 (西陇化工股份有限公司)。

革叶山姜全草于 2014 年 5 月采自于海南省昌江霸王岭国家森林公园,经中国医学科学院协和药用植物研究所海南分所李蓉涛研究员鉴定为姜科山姜属植物革叶山姜 *Alpinia coriacea* T. L. Wu et Senjen 的全草,凭证标本 (H20140502) 保存于海南师范大学热带药用植物化学教育部重点实验

室标本室。

2 提取与分离

自然风干的革叶山姜全草 4.0 kg,粉碎后用 90%乙醇室温浸泡提取 3 次,每次 7 d,合并提取液,减压浓缩得乙醇总浸膏 476.0 g。总浸膏经硅胶 (100~200 目) 柱色谱分离,依次使用石油醚-醋酸乙酯 (100:0→0:100) 和醋酸乙酯-甲醇 (100:0→0:100) 作为洗脱剂进行梯度洗脱,得到 10 个流分 Fr. 1~10。Fr. 2 (8.3 g) 经反复硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱分离以及重结晶得到化合物 **9** (12.4 mg)、**12** (51.3 mg) 和 **15** (42.3 mg)。Fr. 3 (14.4 g) 经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮 (100:0→0:100) 为洗脱剂进行梯度洗脱得到 4 个亚流分 Fr. 3A~3D。Fr. 3B 经重结晶得到化合物 **10** (126.8 mg); Fr. 3C 经硅胶柱色谱 (200~300 目),石油醚-醋酸乙酯 (8:2) 为洗脱剂等度洗脱得到化合物 **4** (11.2 mg)、**11** (8.6 mg) 和 **14** (12.6 mg); Fr. 3D 经硅胶柱色谱 (200~300 目) 分离, Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇) 纯化得到化合物 **7** (33.6 mg) 和 **13** (87.2 mg); Fr. 4 (32.8 g) 经 ODS 反相柱色谱分离,甲醇-水 (50:50→100:0) 为洗脱剂梯度洗脱,得到 4 个亚流分 Fr. 4A~4D。Fr. 4A 经制备型高效液相色谱分离,以甲醇-水 (80:20) 为流动相,得到化合物 **3** (17.8 mg)、**6** (21.4 mg) 和 **8** (58.9 mg); Fr. 4B 经制备型高效液相分离,以甲醇-水 (70:30) 为流动相,得到化合物 **1** (18.2 mg)、**2** (21.7 mg) 和 **5** (13.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色片状晶体 (甲醇),易溶于甲醇,三氯化铁反应阳性; ESI-MS m/z : 138 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.83 (1H, s, -CHO), 7.81 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2, 6), 6.98 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 191.3 (-CHO), 161.8 (C-4), 132.6 (C-2, 6), 129.8 (C-1), 116.0 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[4-5],故鉴定化合物 **1** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **2**: 白色片状结晶 (甲醇),易溶于甲醇; ESI-MS m/z : 152 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.85 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2, 6), 6.98 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3, 5), 3.78 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 167.0 (-COOH), 162.9 (C-4), 131.4 (C-2, 6), 123.0 (C-1), 113.8 (C-3, 5), 55.5 (OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[6],

故鉴定化合物 **2** 为 4-甲氧基苯甲酸。

化合物 **3**: 淡黄色针状结晶 (甲醇), 易溶于氯仿和甲醇, 三氯化铁反应和盐酸-镁粉反应阳性; ESI-MS m/z : 240 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.04 (1H, s, 7-OH), 7.40~7.50 (5H, m, H-2', 6'), 6.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.00 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.41 (1H, dd, $J = 13.2, 2.5$ Hz, H-2), 3.05 (1H, dd, $J = 17.2, 2.5$ Hz, H-3 α), 2.80 (1H, dd, $J = 17.2, 13.2$ Hz, H-3 β); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 196.0 (C-4), 164.9 (C-7), 164.5 (C-9), 163.3 (C-5), 138.4 (C-1'), 129.1 (C-4'), 129.0 (C-3', 5'), 126.3 (C-2', 6'), 103.3 (C-10), 96.9 (C-6), 95.7 (C-8), 79.4 (C-2), 43.5 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为乔松素。

化合物 **4**: 淡黄色粉末, 易溶于氯仿, 三氯化铁反应和盐酸-镁粉反应阳性; ESI-MS m/z : 271 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.96 (1H, 5-OH), 7.91 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 181.7 (C-4), 164.2 (C-2), 163.7 (C-7), 161.5 (C-5), 161.2 (C-4'), 157.3 (C-9), 128.5 (C-2', 6'), 121.2 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 103.7 (C-10), 102.9 (C-3), 98.8 (C-6), 94.0 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为芹菜素。

化合物 **5**: 黄色无定形粉末, 易溶于氯仿, 三氯化铁反应和盐酸-镁粉反应阳性; ESI-MS m/z : 285 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 11.67 (1H, s, 5-OH), 8.19 (2H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 7.51 (2H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 7.47 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-4'), 6.64 (1H, s, 3-OH), 6.51 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.39 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 175.7 (C-4), 166.1 (C-7), 161.0 (C-5), 157.2 (C-9), 145.4 (C-2), 136.8 (C-3), 130.9 (C-1'), 130.4 (C-4'), 128.8 (C-3', 5'), 127.8 (C-2', 6'), 104.2 (C-10), 98.2 (C-6), 92.4 (C-8), 56.0 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为良姜素。

化合物 **6**: 黄色无定形粉末, 易溶于甲醇和丙酮, 三氯化铁反应和盐酸-镁粉反应阳性; ESI-MS m/z : 287 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 10.16 (1H, s, 7-OH), 10.87 (1H,

s, 3-OH), 9.53 (1H, s, 4'-OH), 8.03 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 175.9 (C-4), 164.0 (C-7), 160.7 (C-5), 159.2 (C-9), 156.2 (C-4'), 146.8 (C-2), 135.7 (C-3), 129.5 (C-2', 6'), 121.7 (C-1'), 115.5 (C-3', 5'), 103.0 (C-10), 98.3 (C-6), 93.5 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚。

化合物 **7**: 淡黄色无定形粉末, 易溶于氯仿和丙酮, 三氯化铁反应和盐酸-镁粉反应阳性; ESI-MS m/z : 289 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.12 (1H, s, 5-OH), 6.81 (1H, brs, H-5'), 6.68 (2H, brs, H-2', 6'), 5.76 (2H, m, H-6, 8), 5.28 (1H, dd, $J = 12.4, 3.2$ Hz, H-2), 3.06 (1H, dd, $J = 17.2, 3.2$ Hz, H-3 β), 2.67 (1H, dd, $J = 17.2, 12.4$ Hz, H-3 α); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 195.8 (C-4), 166.1 (C-7), 163.5 (C-9), 162.8 (C-5), 145.7 (C-4'), 145.2 (C-3'), 129.6 (C-1'), 117.9 (C-6'), 115.4 (C-5'), 114.3 (C-2'), 101.4 (C-10), 96.0 (C-6), 95.3 (C-8), 78.4 (C-2), 42.1 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为 5,7,3',4'-四羟基二氢黄酮。

化合物 **8**: 淡黄色无定形粉末, 易溶于氯仿, 三氯化铁反应和盐酸-镁粉反应阳性; ESI-MS m/z : 315 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 11.74 (1H, s, 5-OH), 8.16 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3, 5), 7.02 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 6.48 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.88 (6H, s, 7, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 175.3 (C-4), 165.8 (C-7), 161.3 (C-4'), 160.9 (C-5), 156.9 (C-9), 146.0 (C-2), 135.8 (C-3), 129.5 (C-2', 6'), 123.3 (C-1'), 114.2 (C-3', 5'), 104.1 (C-10), 98.0 (C-6), 92.3 (C-8), 56.0 (7-OCH₃), 55.6 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为 3,5-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮。

化合物 **9**: 无色油状物, 易溶于甲醇和氯仿; ESI-MS m/z : 463 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.72 (1H, s, 4-OH), 2.42 (1H, dt, $J = 12.4, 6.8$ Hz, H-7 β), 2.01 (3H, s, H-3a), 1.87 (1H, dt, $J = 11.6, 6.8$ Hz, H-8 α), 1.81 (3H, s, H-6a), 1.79 (3H, s, H-5a), 1.77 (1H, dt, $J = 12.4, 6.8$ Hz, H-7 α), 1.67 (1H, dt, $J = 11.6, 6.8$ Hz, H-8 β), 1.60 (2H, dd, $J = 8.4, 6.8$ Hz, H-10), 1.04 (3H, s, H-9a), 0.84 (6H, d, $J = 6.8$ Hz,

H-21a, 22), 0.83 (3H, d, $J = 7.6$ Hz, H-13a), 0.81 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-17a); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 207.2 (C-3), 205.1 (C-1), 163.2 (C-5), 139.4 (C-6), 92.3 (C-2), 89.2 (C-4), 87.2 (C-9), 41.6 (C-10), 39.5 (C-20), 37.7 (C-12), 37.6 (C-14), 37.6 (C-16), 37.4 (C-18), 36.3 (C-8), 33.0 (C-7), 32.9 (C-13), 32.8 (C-17), 28.1 (C-21), 25.6 (C-9a), 25.0 (C-15), 24.9 (C-3a), 24.6 (C-19), 22.9 (C-21a), 22.8 (C-22), 22.6 (C-11), 19.9 (C-13a), 19.8 (C-17), 11.9 (C-5a), 8.8 (C-6a)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为 α -tocospiros A。

化合物 **10**: 无色针状结晶 (氯仿), 易溶于三氯甲烷, Liebermann-Burchard 反应阳性; ESI-MS m/z : 429 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.16 (1H, brs, H-4), 4.31 (1H, m, H-6), 0.70 (3H, s, H-18), 1.17 (3H, s, H-19), 0.81 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-27), 0.84 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-26), 0.91 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.86 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-29); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.5 (C-3), 171.5 (C-5), 119.8 (C-4), 68.9 (C-6), 56.1 (C-17), 55.7 (C-14), 53.9 (C-9), 46.0 (C-24), 42.6 (C-13), 41.7 (C-7), 39.6 (C-12), 39.2 (C-10), 36.4 (C-1), 36.2 (C-20), 34.3 (C-2), 34.0 (C-8), 34.0 (C-22), 29.3 (C-25), 28.3 (C-16), 26.2 (C-23), 24.3 (C-15), 23.2 (C-28), 21.2 (C-11), 20.0 (C-26), 19.2 (C-27), 18.8 (C-21), 18.4 (C-19), 12.1 (C-29), 12.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 6 α -羟基豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **11**: 无色针状结晶 (氯仿), 易溶于三氯甲烷, Liebermann-Burchard 反应阳性; ESI-MS m/z : 413 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.73 (1H, s, H-4), 1.18 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.84 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-29), 0.82 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.80 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.70 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.9 (C-3), 172.0 (C-5), 123.9 (C-4), 56.1 (C-17), 56.0 (C-14), 53.9 (C-9), 45.9 (C-24), 42.5 (C-13), 39.7 (C-12), 38.7 (C-10), 36.3 (C-20), 35.8 (C-1), 35.7 (C-8), 34.1 (C-22), 34.0 (C-2), 33.1 (C-6), 32.2 (C-7), 29.3 (C-25), 28.3 (C-16), 26.2 (C-23), 24.3 (C-15), 23.2 (C-28), 21.2 (C-11), 20.0 (C-26), 19.1 (C-27), 18.8 (C-21), 17.5 (C-19), 12.1 (C-29), 12.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定

化合物 **11** 为豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **12**: 无色针状结晶 (氯仿), 易溶于甲醇和三氯甲烷, Liebermann-Burchard 反应阳性; ESI-MS m/z : 429 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.68 (1H, s, H-6), 3.58 (1H, m, H-3), 1.26 (3H, s, H-19), 0.98 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, H-21), 0.89 (3H, t, $J = 7.8$ Hz, H-29), 0.85 (3H, d, $J = 7.8$ Hz, H-27), 0.75 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 204.7 (C-7), 169.1 (C-5), 126.3 (C-6), 71.2 (C-3), 56.1 (C-17), 51.5 (C-14), 51.5 (C-9), 47.3 (C-24), 46.6 (C-8), 44.3 (C-13), 42.7 (C-4), 40.1 (C-12), 39.7 (C-10), 37.6 (C-1), 37.3 (C-20), 35.1 (C-22), 31.9 (C-2), 30.4 (C-25), 29.6 (C-16), 27.4 (C-23), 27.2 (C-15), 24.2 (C-28), 22.3 (C-11), 20.2 (C-27), 19.5 (C-26), 19.4 (C-21), 17.7 (C-19), 12.4 (C-29), 12.3 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为 7-酮基- β -谷甾醇。

化合物 **13**: 无色针状结晶 (氯仿), 难溶于甲醇, 易溶于三氯甲烷, Liebermann-Burchard 反应阳性; ESI-MS m/z : 429 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.51 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 6.25 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 5.21 (1H, dd, $J = 15.4, 7.8$ Hz, H-23), 5.15 (1H, dd, $J = 15.4, 7.8$ Hz, H-22), 1.00 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.92 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.88 (3H, s, H-19), 0.83 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.82 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.82 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 135.6 (C-6), 135.3 (C-22), 132.5 (C-23), 130.9 (C-7), 82.3 (C-5), 79.6 (C-8), 66.6 (C-3), 56.4 (C-17), 51.8 (C-14), 51.3 (C-9), 44.7 (C-13), 42.9 (C-24), 39.9 (C-20), 39.5 (C-12), 37.1 (C-4), 37.1 (C-10), 34.8 (C-1), 33.2 (C-25), 30.2 (C-2), 28.8 (C-16), 23.5 (C-11), 21.0 (C-21), 20.8 (C-15), 20.1 (C-27), 19.8 (C-26), 18.3 (C-19), 17.7 (C-28), 13.0 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为 5 $\alpha,8\alpha$ -表二氧-(22 $E,24R$)-麦角甾-6,22-二烯-3 β -醇。

化合物 **14**: 无色针状结晶 (氯仿), 难溶于甲醇, 易溶于三氯甲烷, Liebermann-Burchard 反应阳性; ESI-MS m/z : 413 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.34 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-6), 5.12 (1H, dd, $J = 14.8, 8.8$ Hz, H-22), 4.98 (1H, dd, $J = 14.8, 8.8$ Hz, H-23), 3.52 (1H, t, $J = 4.8$ Hz, H-3), 0.95 (3H, s, H-21), 0.91 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-29), 0.86 (3H, s,

H-26), 0.83 (3H, s, H-27), 0.81 (3H, s, H-19), 0.68 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 140.9 (C-5), 138.5 (C-22), 129.4 (C-23), 121.9 (C-6), 72.0 (C-3), 57.0 (C-14), 56.1 (C-17), 51.4 (C-24), 50.3 (C-9), 42.5 (C-4), 42.4 (C-13), 40.6 (C-20), 39.8 (C-12), 37.4 (C-1), 36.7 (C-10), 32.1 (C-8), 32.0 (C-7), 32.0 (C-25), 31.8 (C-2), 29.1 (C-16), 25.6 (C-28), 24.5 (C-15), 21.4 (C-21), 21.2 (C-11), 21.2 (C-26), 19.5 (C-19), 19.1 (C-27), 12.4 (C-29), 12.2 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[18-19], 故鉴定化合物 **14** 为豆甾醇。

化合物 **15**: 无色针状结晶 (氯仿), 难溶于甲醇, 易溶于三氯甲烷; mp 139~140 °C; Liebermann-Burchard 反应阳性。与 β -谷甾醇对照品用 3 种展开系统共 TLC, 其 R_f 值及显色均一致, 故鉴定化合物 **15** 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [第 16 (2)卷] [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [2] 赵志礼, 董 辉, 秦民坚, 等. 国产山姜属药用植物资源 [J]. 中草药, 1998, 29(9): 621-625.
- [3] 亓淑芬, 姚庆强. 山姜属植物化学成分及药理活性的研究进展 [J]. 齐鲁药事, 2009, 28(5): 284-286.
- [4] 张 悦, 曾宪仪, 张正行. 杏香兔耳风的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2006, 37(3): 347-448.
- [5] Liu R H, Chen S S, Ren G, *et al.* Phenolic compounds from roots of *Imperata cylindrica* var. *major* [J] *Chin Herb Med*, 2013, 5(3): 240-243.
- [6] 宋 萍, 李小娟, 贾岩岩. 鬼箭锦鸡儿化学成分的研究 [J]. 中成药, 2011, 33(11): 1934-1936.
- [7] Rajibul A L, Ismail S, Nayan R, *et al.* Antioxidant activity of Indian propolis and its chemical constituents [J]. *Food Chem*, 2010, 122 (1): 233-237.
- [8] 苏 聪, 杨万青, 蒋 丹, 等. 地桃花中黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(14): 2034-2039.
- [9] 李洪福, 谭银丰, 王 勇, 等. 益智茎叶中黄酮类化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(7): 1038-1042.
- [10] 孙印石, 王建华. 虎杖花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(15): 2219-2222.
- [11] 顾摇华, 秦民坚. 毫菊的化学成分研究 [J]. 中成药, 2006, 37(12): 1784-1786.
- [12] 高杰杰, 郝小江, 何红平, 等. 圆瓣姜花的化学成分研究 [J]. 云南中医学院学报, 2013, 36(3): 28-30.
- [13] Chiang Y M, Kuo Y H. Two novel α -tocopheroids from the aerial roots of *Ficus microcarpa* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2003, 34(41): 5125-5128.
- [14] 王紫娟, 赵勤实, 彭丽艳, 等. 莱蕨的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(6): 960-962.
- [15] 邵泰明, 宋小平, 陈光英, 等. 大果榕茎化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(16): 2208-2212.
- [16] Zhu Y D, Soroka D, Sang S M. Oxyphytosterols as active ingredients in wheat bran suppress human colon cancer cell growth: identification, chemical synthesis, and biological evaluation [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(8): 2264-2276.
- [17] Simona H, Jan S, Martin D, *et al.* Chemical constituents of *Stereum subtomentosum* and two other birch-associated basidiomycetes: an interspecies comparative study [J]. *Chem Biodivers*, 2008, 5(5): 743-750.
- [18] 刘金磊, 潘争红, 苏 涛, 等. 壮药干花豆枝叶化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(6): 1071-1074.
- [19] 唐祖年, 谢丽霞, 苏小建, 等. 蓖麻根化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(1): 15-19.