



红姜花中黄酮的分离与鉴定

郑丽, 周日海, 张婉婷, 张金凤, 彭伟, 陈业高*
(云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650500)

摘要:风干粉碎后的红姜花(*Hedychium coccineum*)根茎用工业甲醇浸提, 甲醇浸提物用乙酸乙酯-水萃取。采用多种分离技术(硅胶柱层析、Sephadex LH-20、RP-18柱层析、HPLC)分离乙酸乙酯浸膏中的化学成分, 通过NMR等方法对所得的化合物进行结构鉴定。共鉴定6个黄酮类化合物, 分别是5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone (1)、3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (2)、kaempferol-4'-O-methylether (3)、ermanin (4)、dihydrokaempferide (5)、aromadendrin-7,4'-dimethyl ether (6)。均为首次从红姜花中分离得到。

关键词:红姜花; 化学成分; 黄酮

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-4942(2024)01-0070-05

Isolation and Identification of Flavonoids from *Hedychium coccineum*

ZHENG Li, ZHOU Rihai, ZHANG Wanting, ZHANG Jinfeng,
PENG Wei, CHEN Yegao*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: The air-dried and crushed rhizomes of *Hedychium coccineum* were extracted with MeOH, and the extract was partitioned with EtOAc-H₂O. The EtOAc extract was isolated by various separation techniques (Silica gel, Sephadex LH-20, RP-18 column chromatography and HPLC). By means of spectroscopic analysis, the isolated compounds were identified as 5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone (1), 3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (2), kaempferol-4'-O-methylether (3), ermanin (4), dihydrokaempferide (5) and aromadendrin-7,4'-dimethyl ether (6). All the compounds were isolated from *H. coccineum* for the first time.

Keywords: *Hedychium coccineum*; chemical constituent; flavonoid

红姜花(*Hedychium coccineum*)为姜科(Zingiberaceae)姜花属(*Hedychium*)多年生草本植物,产于我国西藏、云南南部和广西。印度、斯里兰卡亦有分布,欧洲有栽培^[1]。姜花属植物的根茎部分可入药,用于治疗风寒、风湿和跌打损伤等疾病^[2]。文献报道其根茎含部分半日花烷型二萜具有良好的细胞毒性^[3-7]、降血糖^[8]、抗炎^[9-11]等活性,但红姜花研究未见报道。为了从红姜花中寻找生物活性良好的化学成分,本文对采自云南景洪的红姜花根茎进行了研究。采用多种分离技术得到6个黄酮类化合物。结构分别鉴定为5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone (1)、3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (2)、kaempferol-4'-O-methylether (3)、ermanin (4)、dihydrokaempferide (5)、aromadendrin-7,4'-dimethyl ether (6)。化合物结构见图1。

收稿日期: 2023-09-10

基金项目: 云南省高校药用活性分子结构多样性研究重点实验室资助项目; 云南师范大学“大学生科研训练基金项目”(KX2022022)

第一作者: 郑丽(1999—), 四川泸州人, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: 1915529703@qq.com

*通信作者: 陈业高(1965—), 湖北潜江人, 教授, 研究方向为天然产物化学。E-mail: ygchen48@126.com

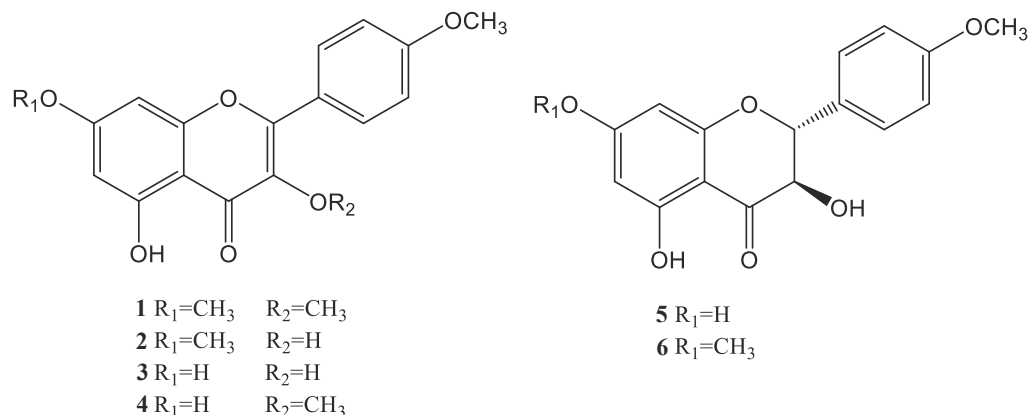


图1 化合物1~6的结构

Figure 1 Structures of compounds 1-6

1 仪器和材料

1.1 仪器

EYELA-100旋转蒸发仪(日本东京理化有限公司);超导核磁共振仪 DRX-500(瑞士布鲁克公司);ZF-2三用紫外分析仪(上海力辰邦西仪器科技有限公司)。

1.2 材料与试剂

柱层析硅胶:80~100目和200~300目,青岛海洋化工厂;20~80 μm 的Sephadex LH-20凝胶,瑞士法玛西亚化工有限公司;TLC硅胶板 HSGF254,烟台江友硅胶开发有限公司);氘代试剂(艾览化工科技有限公司);所用溶剂均为工业纯(重蒸);其他试剂为分析纯或化学纯;显色剂为10%的硫酸/无水乙醇溶液。

1.3 植物材料

红姜花根茎采自云南景洪,由彭朝中老师采集并且鉴定为 *Hedychium coccineum*。

2 提取与分离

红姜花根茎部分风干粉碎后(29.07 kg),用工业甲醇浸提5次,得到甲醇浸膏(2.32 kg)。甲醇浸提物用蒸馏水溶解,再以乙酸乙酯和正丁醇分别萃取7次和2次,得到乙酸乙酯萃取物(1.14 kg)。将乙酸乙酯萃取物用80~100目硅胶拌样,进行硅胶柱层析,进行梯度洗脱($V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})$ 1:0 $\rightarrow$ 0:1),经TLC检测分为8个部分(F1-F8)。采用硅胶柱层析、Sephadex LH-20、RP-18柱层析、HPLC等多种分离手段对F2和F4部分进行分离纯化,经NMR等方法进行鉴定得到6个黄酮类化合物,结构分别鉴定为5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone (1)、3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (2)、kaempferol-4'-O-methylether (3)、ermanin (4)、dihydrokaempferide (5)、aromadendrin-7,4'-dimethyl ether (6)。

3 结构鉴定

化合物1: 5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone, 黄色针状晶体, 溶氯仿, MF: $C_{18}H_{16}O_6$, MW: 328; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3)和 ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): 详见表1与表2。与文献报道的5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone的 ^1H NMR和 ^{13}C NMR数据基本一致^[12-15],故化合物1鉴定为5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone。

化合物2: 3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone, 黄色针状晶体, 溶氯仿, MF: $C_{17}H_{14}O_6$, MW: 314; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3)和 ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): 详见表1与表2。与文献报道的3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone的 ^1H NMR和 ^{13}C NMR数据基本一致^[12, 16-17],故化合物2鉴定为3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone。

化合物3: kaempferol-4'-O-methylether, 黄色晶体, 溶吡啶, MF: $C_{16}H_{12}O_6$, MW: 300; ^1H NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)和 ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): 详见表1与表2。与文献报道的kaempferol-4'-O-methylether的 ^1H NMR

和 ^{13}C NMR 数据基本一致^[18],故化合物 **3** 鉴定为 kaempferol-4'-O-methylether。

化合物 **4**: ermanin, 黄色晶体, 溶丙酮, MF: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$, MW: 314; ^1H NMR (500 MHz, CD_3COCD_3) 和 ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3COCD_3): 详见表 3 与表 4。与文献报道的 ermanin 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据基本一致^[19],故化合物 **4** 鉴定为 ermanin。

表 1 化合物 1 ~ 3 的 ^1H NMR 数据
Table 1 ^1H NMR date of 1-3

H	化合物 1	化合物 2	化合物 3
3-OH	—	6.64 (1H, s)	—
5-OH	12.65 (1H, s)	11.71 (1H, s)	—
6	6.35 (1H, d, $J = 2.2$ Hz)	6.36 (1H, d, $J = 2.2$ Hz)	6.76 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)
8	6.44 (1H, d, $J = 2.2$ Hz)	6.47 (1H, d, $J = 2.2$ Hz)	6.85 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)
2', 6'	8.07 (2H, d, $J = 9.0$ Hz)	8.16 (2H, d, $J = 2.2$ Hz)	8.52 (2H, d, $J = 9.0$ Hz)
3', 5'	7.01 (2H, d, $J = 9.0$ Hz)	7.03 (2H, d, $J = 2.2$ Hz)	7.14 (2H, d, $J = 9.0$ Hz)
3-OCH ₃	3.89 (3H, s)	—	—
7-OCH ₃	3.87 (3H, s)	3.89 (3H, s)	—
4'-OCH ₃	3.85 (3H, s)	3.88 (3H, s)	3.74 (3H, s)

表 2 化合物 1 ~ 3 的 ^{13}C NMR 数据
Table 2 ^{13}C NMR date of 1-3

C	化合物 1	化合物 2	化合物 3
2	156.8 (s)	145.8 (s)	147.3 (s)
3	139.6 (s)	135.8 (s)	138.7 (s)
4	179.6 (s)	175.3 (s)	177.9 (s)
5	162.9 (s)	161.0 (s)	161.6 (s)
6	98.5 (d)	98.0 (s)	99.8 (d)
7	166.6 (s)	165.9 (s)	166.2 (s)
8	92.9 (t)	92.3 (t)	94.9 (t)
9	157.8 (s)	157.0 (s)	158.0 (s)
10	106.6 (s)	104.1 (s)	105.0 (s)
1'	123.6 (s)	123.4 (s)	125.3 (s)
2', 6'	130.3 (d)	129.5 (d)	130.6 (d)
3', 5'	114.9 (d)	114.2 (d)	114.8 (d)
4'	162.8 (s)	161.3 (s)	163.0 (s)
3-OCH ₃	60.3 (q)	—	—
7-OCH ₃	56.4 (q)	56.0 (q)	—
4'-OCH ₃	55.9 (q)	55.6 (q)	55.8 (q)

化合物 **5**: dihydrokaempferide, 白色固体, 溶甲醇, MF: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$, MW: 302; ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): 详见表 3 与表 4。与文献报道的 dihydrokaempferide 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据基本一致^[20-21],故化合物 **5** 鉴定为 dihydrokaempferide。

化合物 **6**: aromadendrin-7,4'-dimethyl ether, 白色固体, 溶氯仿, MF: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$, MW: 316; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 和 ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): 详见表 3 与表 4。与文献报道的 aromadendrin-7,4'-dimethyl ether 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据基本一致^[22],故化合物 **6** 鉴定为 aromadendrin-7,4'-dimethyl ether。

表3 化合物4~6的¹H NMR数据Table 3 ¹H NMR date of 4-6

H	化合物4	化合物5	化合物6
2	—	5.02 (1H, d, <i>J</i> = 11.6 Hz)	5.04 (1H, d, <i>J</i> = 11.9 Hz)
3	—	4.54 (1H, d, <i>J</i> = 11.6 Hz)	4.57 (1H, d, <i>J</i> = 11.9 Hz)
5-OH	12.65 (1H, s)	—	11.20 (1H, s)
6	6.26 (1H, d, <i>J</i> = 2.1 Hz)	5.89 (1H, d, <i>J</i> = 2.1 Hz)	6.06 (1H, d, <i>J</i> = 2.2 Hz)
8	6.50 (1H, d, <i>J</i> = 2.1 Hz)	5.94 (1H, d, <i>J</i> = 2.1 Hz)	6.12 (1H, d, <i>J</i> = 2.2 Hz)
2', 6'	8.10 (2H, d, <i>J</i> = 7.9 Hz)	7.45 (2H, d, <i>J</i> = 8.6 Hz)	7.48 (2H, d, <i>J</i> = 8.7 Hz)
3', 5'	7.10 (2H, d, <i>J</i> = 7.9 Hz)	6.97 (2H, d, <i>J</i> = 8.6 Hz)	6.99 (2H, d, <i>J</i> = 8.7 Hz)
3-OCH ₃	3.91 (3H, s)	—	—
7-OCH ₃	—	—	3.84 (3H, s)
4'-OCH ₃	3.88 (3H, s)	3.82 (3H, s)	3.82 (3H, s)

表4 化合物4~6的¹³C NMR数据Table 4 ¹³C NMR date of 4-6

C	化合物1	化合物2	化合物3
2	156.7 (s)	84.8 (s)	83.4 (s)
3	139.6 (s)	73.7 (s)	72.5 (s)
4	179.7 (s)	198.4 (s)	196.2 (s)
5	163.0 (s)	165.3 (s)	163.8 (s)
6	99.6 (d)	97.3 (s)	95.7 (d)
7	165.1 (s)	168.7 (s)	169.0 (s)
8	94.7 (t)	96.3 (t)	94.8 (t)
9	158.0 (s)	164.5 (s)	163.1 (s)
10	106.1 (s)	101.9 (s)	101.0 (s)
1'	123.9 (s)	130.5 (s)	128.3 (s)
2', 6'	131.2 (d)	130.2 (d)	129.0 (d)
3', 5'	115.1 (d)	114.8 (d)	114.4 (d)
4'	163.4 (s)	161.6 (s)	160.6 (s)
3-OCH ₃	60.4 (q)	—	—
7-OCH ₃	—	—	56.0 (q)
4'-OCH ₃	56.0 (q)	55.8 (q)	55.5 (q)

4 结论

对红姜花根茎化学成分进行了分离鉴定,得到6个黄酮类化合物。经NMR谱图解析和理化常数进行对比,化合物结构分别为5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone (1)、3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (2)、kaempferol-4'-*O*-methylether (3)、ermanin (4)、dihydrokaempferide (5)、aromadendrin-7,4'-dimethyl ether (6)。均为首次从红姜花中分离得到。

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-第四十六卷[M]. 北京:科学出版社,1981.
- [2] 熊友华,马国华,刘念,等. 圆瓣姜花种子胚的组织培养与快速繁殖[J]. 广西植物,2005,25(3):241-244,296.
- [3] ZHAO Q, QING C, HAO X J, et al. Cytotoxicity of labdane-type diterpenoids from *Hedychium forrestii* [J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 2008, 56(2): 210-212.
- [4] ZHAO Q, GAO J J, QIN X J, et al. Hedychins A and B, 6,7-dinorlabdane diterpenoids with a peroxide bridge from *Hedychium forrestii* [J]. Organic Letters, 2018, 20(3): 704-707.

- [5] WANG W H, GAO J J, ZUO X F, et al. New diterpenoids from the rhizomes of *Hedychium forrestii*[J]. Natural Product Research, 2019, 35(15): 2463–2469.
- [6] LI H, LIANG Y R, CHEN S X, et al. Amentotaxins C–V, structurally diverse diterpenoids from the leaves and twigs of the vulnerable conifer *Amentotaxus argotaenia* and their cytotoxic effects[J]. Journal of Natural Products, 2020, 83(7): 2129–2144.
- [7] SINGAMANANI V, LONE B, SINGH J, et al. Coronarin K and L: two novel labdane diterpenes from *Roscoeia purpurea*: an ayurvedic crude drug[J]. Frontiers in Chemistry, 2021, 9: 642073.
- [8] PANIGRAHY S K, KUMAR A, BHATT R. *Hedychium coronarium* rhizomes: promising antidiabetic and natural inhibitor of α -amylase and α -glucosidase[J]. Journal of Dietary Supplements, 2020, 17(1): 81–87.
- [9] GUO M L, XU H T, YANG J J, et al. Diterpenoid glycosides from the flower of *Trollius chinensis* Bunge and their nitric oxide inhibitory activities[J]. Bioorganic Chemistry, 2021, 116: 105312.
- [10] PARK K J, KHAN Z, SUBEDI L, et al. Antineurodegenerative labdane diterpenoid glycosides from the twigs of *Pinus koraiensis* [J]. Journal of Natural Products, 2020, 83(6): 1794–1803.
- [11] YANG B, HU Y M, CHENG N B, et al. Anti-inflammatory labdane diterpenoids from *Leonurus japonicus* houtt[J]. Phytochemistry, 2020, 173: 112223.
- [12] ROSSI M H, YOSHIDA M, SOARES MAIA J G. Neolignans, styrylpyrones and flavonoids from an *Aniba* species[J]. Phytochemistry, 1997, 45(6): 1263–1269.
- [13] 王朝训, 罗清, 姚静, 等. 姜花中二芳基庚烷及黄酮成分的分离鉴定[J]. 海南师范大学学报(自然科学版), 2022, 35(2): 133–136.
- [14] 张灵敏, 李静波, 蔡纪堂, 等. 甘露子化学成分及其对鼻黏膜上皮细胞的影响[J]. 中成药, 2022, 44(1): 103–108.
- [15] OMOKHUA–UYI A G, ABDALLA M A, LEONARD C M, et al. Flavonoids isolated from the South African weed *Chromolaena odorata* (Asteraceae) have pharmacological activity against uropathogens[J]. BMC Complementary Medicine and Therapies, 2020, 20(1): 233.
- [16] 陈嘉颖, 马钢华, 钱菲, 等. 广藿香中非挥发性化学成分研究[J]. 中草药, 2021, 52(5): 1240–1251.
- [17] TSVETKOV D E, DMITRENOK A S, TSVETKOV Y E, et al. Polyphenol components of the knotwood extracts of *Salix caprea*[J]. Russian Chemical Bulletin, 2020, 69(12): 2390–2395.
- [18] 王亚宇, 王婧祎, 娄璐, 等. 差耒耒蒿化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2017, 34(11): 968–972.
- [19] ECHEVERRI F, CARDONA G, TORRES F, et al. Ermanin: an insect deterrent flavonoid from *Passiflora foetida* resin[J]. Phytochemistry, 1991, 30(1): 153–155.
- [20] 王亚芸, 马国需, 黄真, 等. 外来入侵植物飞机草的化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2016, 51(9): 698–702.
- [21] 谭亚婷, 左安建, 何彦仪, 等. 飞机草地上部分化学成分及其抑菌活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2021, 33(3): 410–418.
- [22] 纳智, 冯玉龙, 许又凯. 飞机草地上部分化学成分研究[J]. 中草药, 2012, 43(10): 1896–1900.

(责任编辑: 刘 红)