

定化合物 为长春花苷。

化合物 :淡黄色油状物。Molish 反应为阳性,推测有糖苷的存在。ESI-MS:409[M + Na],795[2M + Na],确定化合物 的相对分子质量为 386,结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 推测其分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_8$ 。不饱和度为 5。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ : 1.12(3H, s, H-12), 1.36(3H, s, H-11), 1.36(2H, H-2, 4), 1.45(3H, s, H-13), 1.91(1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-4), 2.18(3H, s, H-10), 2.49(1H, d, $J = 12.4$ Hz, H-2), 3.16(1H, t, $J = 8$ Hz, H-2'), 3.24~3.38(3H, m, H-4', 5', 3'), 3.63(1H, m, H-6), 3.80(1H, m, H-6), 4.32(1H, m, H-3), 4.53(1H, d, $J = 8$ Hz, H-8), 5.89(1H, s, H-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD) δ : 26.6(C-13), 26.7(C-10), 30.0(C-11),

32.4(C-12), 36.9(C-1), 47.9(C-4), 49.7(C-2), 62.8(C-6), 63.7(C-3), 71.6(C-4'), 75.1(C-2), 77.5(C-5'), 78.4(C-3'), 78.7(C-5), 98.4(C-1'), 101.2(C-8), 119.0(C-6), 200.8(C-9), 212.8(C-7)。以上数据与文献报道^[4]基本一致,鉴定化合物 为柑橘苷 A。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [2] Cheng Y X, Zhou J, Deng S M, et al. New norsesquiterpenoids from *Cucubalus baccifer* [J]. *Planta Med*, 2002, 68(1): 91-94.
- [3] Yuniko Y, Masayoshi I. Synthesis of optically active vomifolol and roseoside stereoisomers [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(5): 541-546.
- [4] Kaoru U, Itsuno H. Studies on the constituents of leaves of *Citrus unshiu* Marcov [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(12): 5004-5008.

苎麻根化学成分研究

陈国庆^{1,2}, 刘艳丽¹, 谢茜³, 李笑然¹, 许琼明^{1*}, 杨世林^{1,2}

(1. 苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123; 2. 江西中医学院, 江西 南昌 330004;
3. 江西省化学工业学校, 江西 南昌 330012)

摘要:目的 研究苎麻科苎麻属植物苎麻 *Boehmeria nivea* 根中的化学成分。方法 反复利用色谱方法进行分离纯化, 通过波谱分析、化学方法及参考文献鉴定单体成分结构。结果 从苎麻根石油醚部位分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为胡萝卜苷-10, 13-二十碳二烯酸酯(), 胡萝卜苷(), β -谷甾醇(), 三油酸甘油酯(), 白桦酸(), 齐墩果酸(), 19 α -羟基乌苏酸()。结论 化合物 为新化合物, 命名为苎麻根甲素(niveain A), 化合物 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 苎麻; 化学成分; 胡萝卜苷-10, 13-二十碳二烯酸酯

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)05-0683-04

Chemical constituents in roots of *Boehmeria nivea*

CHEN Guo-qing^{1,2}, LIU Yan-li¹, XIE Qian³, LI Xiao-ran¹, XU Qiong-ming¹, YANG Shi-lin^{1,2}

(1. College of Pharmacy, Suzhou University, Suzhou 215123, China; 2. Jiangxi College of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 3. Jiangxi School of Chemical Industry, Nanchang 330012, China)

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents in the roots of *Boehmeria nivea*. **Methods** The constituents were isolated by repeated column chromatography and their structures were elucidated by chemical properties and spectroscopic analyses. **Results** Seven compounds were isolated and their structures were identified to be daucosterol-10, 13-eicosdienoate (), daucosterol (), β -sitosterol (), olein (), betulinic acid (), oleanolic acid (), 19 α -hydroxyursolic acid (). **Conclusion** Compound is a new compound named niveain A, compound is obtained from the plants of *Boehmeria Jacq* for the first time.

Key words: *Boehmeria nivea* (L.) Gaudich.; constituents; daucosterol-10, 13-eicosenoate

苎麻 *Boehmeria nivea* (L.) Gaudich. 为荨麻 科苎麻属植物, 全球有 120 种, 主要分布于热带、亚

* 收稿日期: 2008-09-11

作者简介: 陈国庆(1984—), 男, 江西高安人, 硕士研究生, 研究方向为中草药活性成分研究, 主要从事天然药物活性成分研究及中药新药开发。 E-mail: chenguoqing2015@163.com

* 通讯作者: 许琼明 Tel: (0512) 65880301 E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn

热带,少数温带,75 种分布于亚洲,30 种分布于美洲,少数分布于大洋洲和非洲^[1]。该属植物的茎皮是重要的纺织工业原料,根是传统的中药材。其药用情况在《本草纲目》中就有记载。主要用其根,主治咳嗽痰喘、妊娠胎动、丹毒止血、刀伤折损等。文献报道苎麻属植物主要含有三萜类化合物、黄酮、有机酸和生物碱类等成分。本实验主要报道从其根中石油醚部位分离得到的 7 个化合物,分别鉴定为胡萝卜苷-10,13-二十碳二烯酸酯()、胡萝卜苷()、β-谷甾醇()、三油酸甘油酯()、白桦酸()、齐墩果酸()、19α-羟基基乌苏酸()。其中化合物 为新化合物,命名为苎麻根甲素(niveain A),化合物 为首次从该属植物中分离得到。

化合物 :白色胶状物,易溶于石油醚、氯仿等有机溶剂,不溶于水。HR-ESFMS 测定化合物的准分子离子峰为 m/z 867. 71 $[M + H]^+$,推出分子式为 $C_{55}H_{94}O_7$ (计算值为 866. 70)。紫外光谱在 205 nm 处有末端吸收;红外光谱显示分子结构中有酯羰基($1\,745\text{ cm}^{-1}$)、烯氢($3\,008\text{ cm}^{-1}$)和羟基($3\,480\text{ cm}^{-1}$)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz)谱给出 7 个甲基质子信号: δ 0. 98(3H, s, 19- CH_3), 0. 91(3H, t, $J = 7. 2\text{ Hz}$, 21- CH_3), 0. 78 ~ 0. 85(12H, m, 4 × CH_3), 0. 67(3H, s, 18- CH_3), 五个烯氢信号: δ 5. 38 ~ 5. 45(5H, m, H-6, 10'', 11'', 13'', 14'');一个糖端基氢信号 4. 35(1H, d, $J = 7. 5\text{ Hz}$, H-1'), 3. 36(1H, dd, $J = 13. 9, 8. 5\text{ Hz}$)和 3. 52(1H, dd, $J = 13. 9, 8. 5\text{ Hz}$)则为葡萄糖环上 6'上连氧碳上质子(- CH_2OH)信号,一个连氧碳上氢信号 δ 4. 38(1H, m, H-3)及长链烷基质子信号 δ 1. 05 ~ 1. 35[br s, (CH_2)_n]。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz)谱与胡萝卜苷棕榈酸酯(daucosterol palmitate)相比较(表 1),除显示有基本相同的一组碳信号^[2]外,化合物比胡萝卜苷棕榈酸酯明显多出了 4 个烯碳信号,说

明其葡萄糖 C-6'上连接的脂肪酸应为二烯酸。将化合物 用体积分数 2. 5% KOH-MeOH 进行水解,在室温下搅拌反应 7 h,挥干溶剂,用水和氯仿萃取,水层析出类白色固体,经 TLC 检识为胡萝卜苷;水层用稀盐酸中和,再用氯仿萃取,挥干氯仿析出蜡状固体,将此蜡状固体经三氯化硼-甲醇法甲酯化后,GC-MS 分析鉴定为 10,13-二十碳二烯酸^[3]。由于分子结构中 5 个烯氢质子的化学位移十分接近,难以获得准确的偶合常数,所以只能通过双键邻位的亚甲基碳的化学位移来帮助确定两个烯键的几何构型,除 C-12'外,所有亚甲基的化学位移均低于 28. 0,所以初步确定两脂肪酸部分中 2 个双键均为 Z 构型^[4]。化合物 的结构式见图 1,经文献检索,为一新化合物,命名为苎麻根甲素(niveain A)。

表 1 化合物 及胡萝卜苷棕榈酸酯的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据

Table 1 $^{13}\text{C-NMR}$ Spectral data of compound and daucosterol palmitate

位置	化合物	胡萝卜苷 棕榈酸酯	位置	化合物	胡萝卜苷 棕榈酸酯
1	37. 5	37. 2	19	19. 4	19. 3
2	27. 3	27. 2	20	36. 3	36. 1
3	79. 8	79. 7	21	18. 9	18. 7
4	39. 1	38. 9	22	34. 0	33. 9
5	140. 4	140. 2	23	26. 2	26. 1
6	122. 1	122. 0	24	45. 8	45. 7
7	32. 0	31. 9	25	29. 1	29. 1
8	31. 9	31. 9	26	19. 8	19. 8
9	50. 2	50. 1	27	19. 2	19. 0
10	36. 7	36. 6	28	23. 2	23. 1
11	21. 2	21. 0	29	12. 0	11. 9
12	40. 0	39. 7	1'	102. 3	102. 1
13	42. 4	42. 3	2'	73. 5	73. 3
14	56. 8	56. 7	3'	76. 2	76. 0
15	24. 5	24. 3	4'	70. 3	70. 2
16	28. 5	28. 3	5'	73. 8	73. 7
17	56. 2	56. 1	6'	63. 4	63. 3
18	11. 9	11. 8	脂肪酸部分	—	—

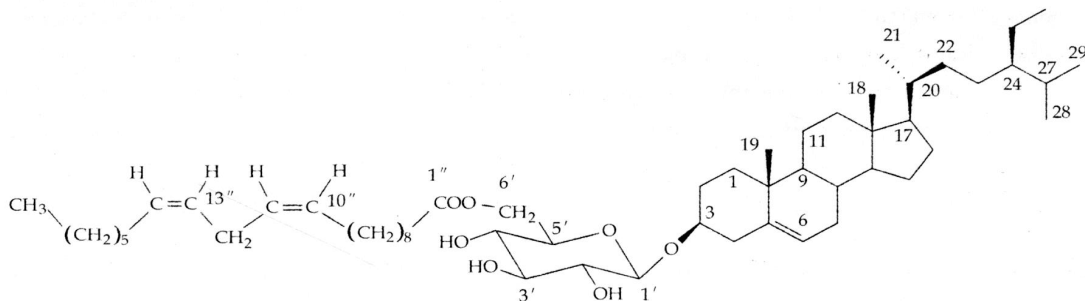


图 1 化合物 的结构式

Fig 1 Structure of compound

1 仪器和材料

熔点用 XT5 显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂)测定;EFMS 及 GC-MS 用 Agilent Technologies 气相色谱-质谱联用仪(5973 inert Mass Selective Detector;7694E Head-space Sampler;6890N-Network GC System;7683-Series Injector)测定;核磁共振用 UNITY INOVA 500 核磁共振仪(美国瓦里安公司,TMS 为内标)测定;HR-ESI-MS 用 Q-TOF2 spectrometer 质谱测定仪测定;各种色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。凝胶 Sephadex LH-20(美国 GE 公司)。苎麻根饮片,于 2007 年 10 月购自苏州市天灵中药饮片有限公司,经苏州大学药学院生药学教研室刘春宇教授鉴定为苎麻根 *Boehmeria nivea* (L.) Gaudich.。

2 提取与分离

干燥的苎麻根 30 kg,粉碎,经 12 倍量 70%乙醇冷浸过夜,加热回流 1.5 h,滤过;药渣经 10 倍量 70%乙醇提取 1.0 h;合并两次提取液,200 目筛滤过,所得滤液经减压浓缩,回收乙醇得浸膏 9.50 kg。将浸膏用水分散,分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取多次,各部分萃取液经减压浓缩,得石油醚提取物 82.1 g、氯仿提取物 19.3 g、醋酸乙酯提取物 29.5 g、正丁醇提取物 208.2 g。石油醚提取物分别反复经硅胶柱色谱,用石油醚-醋酸乙酯(2:98~10:90)梯度洗脱,并结合 Sephadex LH-20 柱色谱,以氯仿-甲醇(1:1)洗脱,分离得到化合物 1。

3 结构鉴定

化合物 1:白色胶状物, $[\alpha]_D^{25} + 12.5$ (c 0.005, CHCl₃), IR $_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ (cm⁻¹): 3 009, 2 987, 2 960, 1 745, 1 320, 1 030; UV $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ (nm): 205; HR-ESI-MS m/z : 867.71 [M + H]⁺, 推出分子式为 C₅₅H₉₄O₇ (计算值 866.70)。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 0.98 (3H, s, 19-CH₃), 0.91 (3H, t, J = 7.2 Hz, 21-CH₃), 0.78~0.85 (12H, m, 4 × CH₃), 0.67 (3H, s, 18-CH₃), 5.38~5.45 (5H, m, H-6, 10'', 11'', 13'', 14''), 5.32 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 4.38 (1H, m, H-3'), 1.05~1.35 [br s, (CH₂)_n]; ¹³C-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 胡萝卜素部分见表 1, 脂肪酸部分中羰基碳的化学位移为 δ 174.2, 末端甲基的化学位移为 δ 14.1, δ 29.6 (C-12''), 其他亚甲基的化学位移均在 δ 26.5~27.5, 4 个烯碳的化学位移分别是 δ 127.9, 128.1, 130.0, 130.2。

化合物 2:无色颗粒状结晶(甲醇), mp 300~302。该化合物硫酸-乙醇显色显紫红色,长时间放

置变成灰绿色, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性, 推测该化合物为甾体苷类化合物。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 5.32 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-6) 为烯氢质子; 4.22 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1') 显示为糖上端基质子, 3.12 (1H, q, J = 4.7 Hz, H-4'), 3.05 (2H, q, J = 5.0 Hz, H-3', 2'), 2.90 (1H, m, H-5') 分别为葡萄糖环上质子; 3.43 (1H, dd, J = 5.2, 10.8 Hz, H-6'), 3.42 (2H, m, H-6'), 为葡萄糖 C-6' 上质子信号; 3.64 (1H, m, H-3''), 0.65, 1.06 分别为两个甲基单峰。碳谱数据显示在低场处有如下信号: δ 140.4 (C-5), δ 121.6 (C-6); δ 100.8 (C-1'), δ 73.4, 76.9, 70.1, 76.7, 61.1 分别为葡萄糖上碳信号; ESI-MS m/z : 576 (M⁺), 推测该化合物可能为胡萝卜苷。将其氢谱和碳谱数据与相关文献报道比较^[5], 鉴定该化合物为胡萝卜苷。

化合物 3:无色针状结晶(氯仿), mp 137~139。该化合物硫酸-乙醇显色显紫红色, 长时间放置变成灰绿色, Liebermann-Burchard 反应阳性, 提示该化合物为甾体类化合物, 由于其极性较小, 推测可能为 β -谷甾醇。经薄层色谱比较, 该化合物与 β -谷甾醇 R_f 值一致, 混合熔点不下降。故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 4:无色油状物, ESI-MS m/z : 885 (M⁺ + H), EFMS m/z : 690, 662, 633, 605, 579, 531, 503, 451, 421, 393, 367, 339。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 5.34 (4H, m), 5.27 (2H, m), 4.31 (2H, dd, J = 11.7, 4.5 Hz), 4.16 (2H, dd, J = 11.7, 6.0 Hz), 2.31 (6H, t, J = 6.7 Hz), 2.02 (12H, m), 1.61 (6H, m), 1.29 (20H, m), 0.88 (9H, t, J = 2.5 Hz); ¹³C-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 175.6, 174.2 (C=O), 130.2, 129.6, 128.4, 128.0 (C=C), 67.3 (O-CH₂), 70.8 (O-CH), 31.5, 31.0 (O=C-CH₂), 22.0~29.0 (C-CH₂), 14.5, 14.0 (-CH₃)。 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与三油酸甘油酯的文献报道^[6]对照一致。鉴定化合物 4 为三油酸甘油酯。

化合物 5:白色粉末(醋酸乙酯), mp 286~288。Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z : 456 [M]⁺, 结合 NMR 信息确定分子式为 C₃₀H₄₈O₃; ¹³C-NMR 数据见表 2。将其氢谱和碳谱数据与相关文献报道比较^[7], 鉴定化合物 5 为白桦酸。

化合物 6:白色簇晶(氯仿), mp 266~268。Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z : 457 [M + H]⁺, 具有 12-齐墩果烯及 12-熊果烯类五环

三萜类化合物的典型裂解离子碎片 m/z : 248, 203, 189, 133 (C 环 RDA 裂解)^[5], 结合 NMR 信息确定分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$ 。¹³C-NMR 数据见表 2。将其氢谱和碳谱数据与相关文献报道比较^[8], 鉴定化合物为齐墩果酸。

化合物 : 无色粉末 (氯仿), mp 298 ~ 300 。

表 2 化合物 ~ 的¹³C-NMR 数据

Table 2 ¹³ C-NMR Spectral data of compounds —									
位置					位置				
1	38.37	38.22	39.08		16	32.15	23.43	25.60	
2	27.43	27.22	27.73		17	56.21	46.55	46.85	
3	79.01	79.08	77.86		18	46.86	41.05	52.69	
4	38.73	38.78	39.24		19	49.28	45.91	72.33	
5	55.36	55.26	54.65		20	150.39	30.69	40.73	
6	18.31	18.32	17.92		21	29.72	33.83	26.68	
7	34.35	32.67	37.04		22	37.01	32.47	38.21	
8	40.71	39.31	39.91		23	28.00	28.12	32.32	
9	50.56	47.66	46.61		24	15.36	15.55	15.72	
10	37.54	37.06	37.96		25	16.04	15.48	14.74	
11	20.87	22.97	23.05		26	16.14	17.15	16.31	
12	25.52	122.71	128.02		27	14.71	25.94	23.90	
13	38.88	143.67	137.83		28	178.66	182.88	179.72	
14	42.46	41.65	40.08		29	109.72	33.07	25.00	
15	30.54	27.72	36.42		30	19.39	23.59	15.24	

Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z : 473. 3 $[M + H]^+$; 相对分子质量为 472; 结合 NMR 数据推测分子式为 $C_{30}H_{48}O_4$ 。¹³C-NMR 数据见表 2。将其氢谱和碳谱数据与相关文献报道比较^[9], 鉴定化合物为 19 α -羟基乌苏酸。

参考文献:

[1] 王文采, 陈家瑞. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1995.
[2] 华会明, 李 锐. 柳穿鱼中的甾体化合物 [J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(1): 40-42.
[3] 田颖刚, 谢明勇, 付志红, 等. 乌骨鸡脂肪油中脂肪酸组成的气相色谱-质谱分析 [J]. 南昌大学学报: 理科版, 2006, 30(3): 264-267.
[4] 华会明, 裴月湖. 神经鞘苷的研究概况 [J]. 沈阳药科大学学报, 2001, 18(4): 299-306.
[5] 李文武, 丁立生. 苘麻根化学成分初步研究 [J]. 中国中药杂志, 1996, 21(7): 427-428.
[6] 杨小凤, 雷海民, 傅宏征, 等. 栲树种子的化学成分研究 [J]. 药学报, 2000, 35(4): 279-283.
[7] 丛浦珠. 质谱在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
[8] Siddiqui S, Hafeez F, Begum S, et al. Oleanderol, a new pentacyclic triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(2): 229-233.
[9] 孙连娜, 陈万生. 泽兰化学成分的研究 () [J]. 第二军医大学学报, 2004, 25(9): 1029-1030.

准噶尔大戟叶化学成分的研究

石心红, 徐德然*, 孔令义
(中国药科大学 中药制剂教研室, 江苏 南京 210038)

摘要: 目的 研究新疆产准噶尔大戟叶的化学成分。方法 95%乙醇提取后用石油醚、氯仿和正丁醇梯度萃取, 经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱纯化等方法进行分离。结果 对分离得到的 8 个化合物用波谱方法分别鉴定为柯伊利素()、邻苯二甲酸(2,5-二甲基己基)二酯()、秦皮素()、4-O- β -D-吡喃葡萄糖-3,5-二甲氧基-2-*E*-苯丙烯醇()、秦皮苷()、3-甲基鞣花酸-3'-O- β -D-木糖苷()、3,3'-二甲基鞣花酸硫酸酯()和(+)异落叶松脂素-9-O- β -D-木糖苷()。结论 化合物 为一新天然产物, 其余 7 个化合物均首次从该植物中分离得到。
关键词: 准噶尔大戟; 化学成分; 3,3'-二甲基鞣花酸硫酸酯
中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2009)05-0686-04

Chemical constituents in leaves of *Euphorbia soongarica*

SHI Xin-hong, XU De-ran, KONG Ling-yi

(Department of Chinese Materia Medica Preparation, China Pharmaceutial University, Nanjing 210038, China)

Abstract : Objective To investigate chemical constituents in the leaves of *Euphorbia soongarica* (Xinjiang origin). **Methods** The leaves were extracted with 95 % EtOH and partitioned with petroleum ether, CHCl₃, and *n*BuOH, respectively. Compounds were isolated by using repeated silical gel column chromatography and Sephadex LH-20 column chromatography. **Results** Eight compounds were identified on the

* 收稿日期: 2008-08-03
基金项目: 中国药科大学青年科技基金资助 (B0605)
* 通讯作者 徐德然 Tel: (025) 85391050 E-mail: drxu-nj@163.com