

贝母素苷(hupeheninoside)。

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005.
- [2] 吴继洲. 湖北贝母化学成分的研究(I):生物碱的研究[J]. 中草药, 1982, 13(8): 339-342.
- [3] 吴继洲, 濮全龙. 湖北贝母化学成分的研究(II): 湖贝甲素苷的分离与鉴定[J]. 药学学报, 1985, 20(5): 372-376.
- [4] 吴继洲, 濮全龙. 湖北贝母化学成分的研究(III): 湖贝乙素、湖贝喹的分离鉴定及它们与湖贝甲素的相互转化[J]. 中草药, 1986, 17(3): 101-104.
- [5] 吴继洲, 王永耀, 凌大奎. 湖北贝母化学成分的研究(IV): 湖贝新的分离与鉴定[J]. 药学学报, 1986, 21(7): 546-550.

- [6] 吴继洲, 濮全龙. 湖北贝母化学成分的研究(V)[J]. 中草药, 1989, 20(5): 194-199.
- [7] 吴继洲, 汤明, 王锐. 湖北贝母属植物化学成分的研究[J]. 药学学报, 1991, 26(11): 829-835.
- [8] 熊玮. 湖北贝母药理作用的初步研究[J]. 中草药, 1986, 17(3): 19-22.
- [9] 姚丽娜, 孙汉清, 江湛, 等. 湖北贝母、鄂北贝母、紫花鄂北贝母生物总碱对呼吸系统的药理作用[J]. 同济医科大学学报, 1993, 22(1): 47-49.
- [10] 吴继洲, 寇冰, 张玉娥. 湖北贝母属植物化学成分的研究: 鄂贝新的结构解析[J]. 同济医科大学学报, 1991, 20(2): 89-91.

宽叶荨麻化学成分的研究

周 洲, 冀保全, 王 炜, 闫兴国, 史丽颖, 王永奇, 冯宝民*

(大连大学 生物工程学院, 辽宁 大连 116622)

摘要:目的 研究宽叶荨麻地上部分的化学成分。方法 运用多种色谱法进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据以及对对照品对照进行结构鉴定。结果 从宽叶荨麻地上部分分离并鉴定了13个化合物, 分别为: 3 β -羟基-5-烯-欧洲枳木烷醇(I)、豆甾-4-烯-3-酮(II)、1,3-二肉豆蔻酸-2-山梨酸-甘油三酯(III)、 α -香树脂醇(IV)、 β -香树脂醇(V)、羽扇豆烷醇(VI)、4-羟基苯甲酸(VII)、正二十八烷醇(VIII)、正二十八烷酸甲酯(IX)、十六烷酸(X)、十一烷酸(XI)、胡萝卜苷(XII)、 β -谷甾醇(XIII)。结论 化合物I~XIII均为首次从宽叶荨麻中分离得到, 其中化合物I~XI为首次从荨麻属植物中分离得到。

关键词: 宽叶荨麻; 荨麻属; 结构鉴定

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)09-1296-03

宽叶荨麻 *Urtica laetevirens* Maxim. 为荨麻科荨麻属植物, 多年生草本, 又名“哈拉海”。广布于西北、东北、华北及西南各山区, 全草入药。宽叶荨麻已收入1995年《卫生部药品标准》(藏药)第一册, 具有祛风定惊, 温肾消食之功。藏医常用来治疗“龙”病引起的久热、消化不良。王梦月^[1]等对宽叶荨麻水煎液的抗炎、镇痛作用进行了研究, 结果发现在二甲苯致小鼠耳廓肿胀的实验中, 宽叶荨麻显示出明显的抗炎活性。然而目前对于宽叶荨麻的化学成分和有效成分的研究尚未见报道。因此, 通过此项研究, 为确定其有效成分及进一步研究开发奠定基础, 本实验从宽叶荨麻的地上部分95%醇提物的石油醚萃取物中分离得到13个化合物, 通过理化性质和波谱数据以及与对照品对照分别鉴定为: 3 β -羟基-5-烯-欧洲枳木烷醇(3 β -hydroxyglutin-5-ene, I)、豆甾-4-烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, II)、1,3-二肉豆蔻酸-2-

山梨酸-甘油三酯(glyceride-1, 3-dimyristic-2-sorbate, III)、 α -香树脂醇(α -amyrin, IV)、 β -香树脂醇(β -amyrin, V)、羽扇豆烷醇(lupeol, VI)、4-羟基苯甲酸(4-hydroxybenzoic acid, VII)、正二十八烷醇(1-octacosanol, VIII)、正二十八烷酸甲酯(octacosanoic acid methyl ester, IX)、十六烷酸(hexadecanoic acid, X)、十一烷酸(hendecanoic acid, XI)、胡萝卜苷(daucosterol, XII)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, XIII)。其中化合物I~XIII为首次从宽叶荨麻中分离得到, 化合物I~XI为首次从荨麻属植物中分离得到。

1 材料与方法

XT4A 显微熔点测定仪(未校正); Bruker 核磁共振仪 ARX-500 型; LABOROTA 4000 旋转蒸发器; 薄层色谱用硅胶(10~40 μ m)及柱色谱用硅胶(200~300 目)均为青岛海洋化工厂生产; Sephadex

收稿日期: 2008-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(30572317); 辽宁省教育厅科研项目(2004F114)

作者简介: 周 洲(1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事植物化学及天然活性物质的研究。

Tel: (0411)87402718 E-mail: yuan2273@163.com

* 通讯作者 冯宝民 Tel: (0411)87402718 E-mail: fbrndiu@163.com

LH-20 为 Pharmacia Biotech 公司产品;其余试剂均为分析纯。

药材采于辽宁庄河市市郊,经辽宁师范大学陈辰教授鉴定为宽叶荨麻 *Urtica laetevirens* Maxim., 标本现存于大连大学药物研究所(标本号:04050)。

2 提取和分离

宽叶荨麻干燥地上部分 4 kg,粉碎,用 95% 工业乙醇加热回流提取 3 次,每次 3 h,滤过,减压浓缩,得醇提取物 159 g,将醇提物热水混悬,用等体积石油醚萃取 6 次,浓缩得石油醚萃取物 49 g,苯余部分另作处理。对石油醚萃取物进行硅胶柱色谱,用石油醚-丙酮梯度洗脱,经过反复的硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱以及制备薄层色谱等方法,分离得到化合物 I ~ X。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末, mp 270~272 °C (CHCl₃)。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS 显示其分子离子峰 m/z 为 426。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 614, 3 000, 1 595, 1 470, 1 380, 1 024, 1 014。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 5.63 (1H, d, J = 6.1 Hz, H-6) 为烯氢信号, 3.46 (1H, dd, J = 6.8, 9.2 Hz, H-3) 为连氧碳氢信号, 0.85, 0.95, 0.99, 1.01, 1.04, 1.09, 1.14, 1.16 (各为 3H, s) 为八个角甲基信号。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献对照鉴定化合物 I 为 3 β -羟基-5-烯-欧洲椴木烷醇^[2]。

化合物 II: 白色针状结晶, mp 174~175 °C (CHCl₃)。EI-MS 显示其分子离子峰 m/z 为 412, 结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR, 推断出分子式为 C₂₉H₄₈O。¹H-NMR δ : 5.72 (1H, s), 说明分子中含 H-C=C 结构,¹³C-NMR δ : 199.7, 171.8, 123.8 为 α , β 不饱和酮的碳信号。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 0.71 (3H, s), 0.81 (3H, d, J = 6.7 Hz), 0.83 (3H, d, J = 6.7 Hz), 0.84 (3H, t, J = 8.1 Hz), 0.91 (3H, d, J = 6.5 Hz), 1.18 (3H, s), 5.72 (3H, s) 为 7 个甲基信号。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献对照鉴定化合物 II 为 豆甾-4-烯-3-酮^[3]。

化合物 III: 白色结晶, mp 52~53 °C (CHCl₃)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) 给出 2 个完全重叠的羰基 173.3 (2 $\times$ C=O) 及 166.2 (1 $\times$ C=O), 62.2 (2 $\times$ -CH₂O-), 68.9 (1 $\times$ -CHO), 说明有 3 个酯基存在。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.23 (4H, m) 和 5.33 (1H, m) 共 5 个氢为甘油基上的质子信号。 δ 7.26 (1H, m), 6.18 (2H, m), 5.75 (1H, d, J = 15.4 Hz) 为四个烯氢信号, δ 1.87 (3H, d, J = 6.8 Hz) 与双键相

表 1 化合物 I, II, IV~VI 碳谱数据 (CDCl₃, 125 MHz)

Table 1 ¹³C-NMR Data of compounds I, II, and IV~VI (CDCl₃, 125 MHz)

碳位	I	II	IV	V	VI
1	18.3	35.7	38.7	38.8	38.6
2	27.9	33.9	27.3	27.3	27.3
3	76.4	199.7	79.1	79.1	78.9
4	40.9	123.8	38.7	38.9	38.8
5	141.7	171.8	55.3	55.4	55.2
6	122.1	33.0	18.4	18.5	18.2
7	23.7	32.1	32.7	32.5	34.2
8	47.5	35.7	40.0	38.9	40.8
9	34.7	53.9	47.7	47.8	50.4
10	49.8	38.7	37.0	37.0	37.1
11	33.2	21.1	23.4	23.6	20.9
12	30.4	39.7	124.5	121.8	25.1
13	37.9	42.5	139.6	145.2	38.0
14	39.4	55.9	42.2	41.6	42.7
15	34.9	24.2	28.8	26.0	27.4
16	35.15	28.2	26.7	27.3	35.5
17	30.2	56.1	33.8	33.0	42.9
18	43.2	12.0	59.2	47.3	48.2
19	34.7	17.4	39.7	46.9	47.9
20	28.3	36.1	39.7	31.3	150.8
21	32.2	18.7	31.1	34.8	29.8
22	39.0	34.0	41.6	37.2	39.9
23	29.0	26.2	28.2	28.2	27.9
24	25.2	45.9	15.5	15.6	15.3
25	16.2	29.3	15.4	15.6	16.0
26	18.4	19.8	16.9	16.8	15.9
27	19.6	19.1	23.3	26.2	14.5
28	32.4	23.1	28.0	28.4	17.9
29	32.1	12.0	27.4	33.3	109.2
30	34.6	—	21.4	23.7	19.2

连的 CH₃ 信号及 ¹³C-NMR δ : 166.2, 146.1, 140.2, 129.7, 118.1, 18.7 说明有山梨酰基的存在。另外 ¹H-NMR δ : 2.31 (4H, t, J = 7.6 Hz), 1.58 (4H, m), 1.25 (40H, brs), 0.88 (6H, t, J = 6.8 Hz) 及 ¹³C-NMR δ : 34.1 (2 $\times$ C), 31.9 (2 $\times$ C), 29.5 (16 $\times$ C), 24.9 (2 $\times$ C), 22.7 (2 $\times$ C), 14.1 (2 $\times$ C) 证实两个相同长链脂肪酰基的存在, 结合 EI-MS 中 m/z 211 (C₁₄H₂₇O⁺) 及 m/z 43, 57 等相差 14 个质量单位的碎片峰推断该长链脂肪酸为正十四烷酸。以上数据与文献对照鉴定化合物 III 为 1,3-二肉豆蔻酸-2-山梨酸-甘油三酯^[4]。

化合物 IV 和 V: 为混合物, 白色针晶, mp 187~189 °C (CHCl₃)。EI-MS 显示其分子离子峰 m/z 为 426。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) 谱呈典型的三萜化合物特征, ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) 中 δ_c 145.2 和 δ_c 121.8 为一对烯键碳, ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 5.18 (1H, t), 0.79 (3H, s), 0.83 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.96 (3H,

s), 0.94 (3H, s), 0.87 (3H, s), 0.83 (3H, s), 1.14 (3H, s) 显示 β -香树脂醇的特征。 ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ_{C} 139.6 和 δ_{C} 124.4 为另一对双键碳信号, ^1H -NMR δ : 5.13 (1H, t), 0.79 (3H, s), 0.80 (3H, s), 0.95 (3H, s), 1.0 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.07 (3H, s), 0.86 (3H, d, $J=6.0$ Hz), 0.91 (3H, d, $J=6.0$ Hz) 显示出 α -香树脂醇特征。 δ 3.2 (dd, $J=4.8, 11.2$ Hz, H-3) 为 α, β -香树脂醇3位氢信号。 ^{13}C -NMR数据见表1。以上数据均和文献对照鉴定化合物Ⅳ和Ⅴ分别为 α -香树脂醇和 β -香树脂醇^[5,6]。

化合物Ⅵ: 白色针晶, mp 174~176 °C (Acetone)。 ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 见表1。 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据和文献对照鉴定化合物Ⅵ为羽扇豆烷醇^[7]。

化合物Ⅶ: 乳白色片状结晶, mp 149~150 °C (CH_3OH)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 证明有酚羟基存在; 溴酚蓝显色反应阳性, 证明有羧基存在。 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据与文献对照鉴定化合物Ⅶ为4-羟基苯甲酸^[8]。

化合物Ⅷ: 白色粉末, mp 80~83 °C (CHCl_3)。EI-MS、 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据和文献对照鉴定化合物Ⅷ为正二十八烷醇^[9]。

化合物Ⅸ: 白色蜡状物, mp 41~43 °C。结合EI-MS、 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据鉴定化合物Ⅸ为正二十八烷酸甲酯。

化合物X: 白色粉末, mp 62~63 °C (CHCl_3)。该化合物与正十六烷酸对照品共薄层, 3种不同系统下Rf值一致。与对照品混合后混熔点不下降。 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据与文献对照鉴定化合物X为十六烷酸^[10]。

化合物XI: 无色结晶, mp 29~31 °C (CHCl_3)。EI-MS显示其分子离子峰 m/z : 196。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.34 (2H, t, $J=9.0$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m), 0.88 (3H, t, $J=7.2$ Hz, 1- CH_3)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 179.8 (-COOH), 34.0 (C-2), 31.8 (C-8), 29.6 (强峰, 多个 CH_2 , C-4~C-7), 24.6

(C-3), 22.6 (C-10), 14.0 (C-11), 结合以上数据鉴定化合物XI为十一烷酸。

化合物XII: 白色粉末, mp >300 °C ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$)。Liebmann-Burchard反应及Molish反应均显阳性, 经与胡萝卜苷对照品共薄层, 在三种溶剂系统下Rf值一致。与对照品混合后混熔点不下降。 ^1H -NMR数据与文献对照鉴定化合物XII为胡萝卜苷^[11]。

化合物XIII: 白色针晶, mp 146~147 °C (CHCl_3)。Liebmann-Burchard反应显阳性。经与已知对照品 β -谷甾醇共薄层, 在3种溶剂系统下Rf值一致。与对照品混合后混熔点不下降。 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据与文献数据对照鉴定化合物XIII为 β -谷甾醇^[12]。

参考文献:

- [1] 王梦月, 卫莹芳, 史炎, 等. 三种活麻水煎液药理作用探索[J]. 时珍国医国药, 2001, 12(8): 676-677.
- [2] Antonio G G, Esteban A F, Angel G R. Triterpenes from *Maytenus horrida* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(10): 2785-2788.
- [3] Elvira M M G, Higuinaldo J C D N. Steroidal constituent from mature wheat straw [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(2): 523-527.
- [4] 苑辉卿, 左春旭. 地桐瓜化学成分的研究[J]. 药学报, 1992, 27(8): 589-594.
- [5] Knight S A. Carbon-13 NMR spectra of some tetra- and pentacyclic triterpenoids [J]. *Org Magn Resonance*, 1974, 6: 603-611.
- [6] 杨书慧, 田瑄. 秀雅杜鹃化学成分的研究[J]. 西北植物学报, 2007, 27(2): 364-370.
- [7] Hiroyuki K, Akira T, Iwao S, et al. Lupeolactone, a new β -lactone from *Antidesma pentandrum* Merr. [J]. *Chem Lett*, 1983, 136(4): 603-606.
- [8] Xu S H, Zeng L M. Study on the chemical constituents of marine sponge *Polymastia sobustia* [J]. *Chin J Org Chem*, 2001, 21(1): 45-48.
- [9] 周剑侠, 康露, 沈征武. 黑紫藜芦化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志, 2006, 16(5): 303-305.
- [10] 杨念云, 钱士辉, 段金康, 等. 野马追地上部分的化学成分研究(1) [J]. 中国药科大学学报, 2003, 34(3): 220-221.
- [11] Wang Q Z, Liang J Y. Studies on the chemical constituents of *Evodia rutaecarpa* (Juss.) Benth. [J]. *Acta Pharmaceutica Sin*, 2004, 39(8): 605-608.
- [12] 康文艺, 张百让, 许启泰, 等. 帽蕊木化学成分研究[J]. 中药材, 2006, 29(6): 557-560.

保 护 环 境 保 护 植 被

宽叶荨麻化学成分的研究

作者：[周渊](#)，[冀保全](#)，[王伟](#)，[闫兴国](#)，[史丽颖](#)，[王永奇](#)，[冯宝民](#)
作者单位：[大连大学生物工程学院, 辽宁, 大连, 116622](#)
刊名：[中草药](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年，卷(期)：2008, 39 (9)
被引用次数：4次

参考文献(12条)

1. [王梦月](#); [卫莹芳](#); [史炎](#) [三种活麻水煎液药理作用探索](#) [期刊论文] - [时珍国医国药](#) 2001 (08)
2. [Antonio G G](#); [Esteban A F](#); [Angel G R](#) [Triterpenes from Maytenus horrida](#) [外文期刊] 1987 (10)
3. [Elvira M M G](#); [Higuinaldo J C D N](#) [Stcroidal constituent from mature wheat straw](#) [外文期刊] 1993 (02)
4. [苑辉卿](#); [左春旭](#) [地梢瓜化学成分的研究](#) 1992 (08)
5. [Knight S A](#) [Carbon-13 NMR spectra of some tetra- and pentacyclie triterpenoids](#) [外文期刊] 1974
6. [杨书慧](#); [田瑄](#) [秀雅杜鹃化学成分的研究](#) [期刊论文] - [西北植物学报](#) 2007 (02)
7. [Hiroyuki K](#); [Akira T](#); [Iwao S](#) [Lupeolactone, a new \$\beta\$ -lactone from Antidesma pentandrum Merr](#) 1983 (04)
8. [Xu S H](#); [Zeng L M](#) [Study on the chemical constituents of marine sponge Polymastia sobustia](#) [期刊论文] - [Chinese Journal of Organic Chemistry](#) 2001 (01)
9. [周剑侠](#); [康露](#); [沈征武](#) [黑紫藜芦化学成分研究](#) [期刊论文] - [中国药物化学杂志](#) 2006 (05)
10. [杨念云](#); [钱士辉](#); [段金廛](#) [野马追地上部分的化学成分研究 \(I \)](#) [期刊论文] - [中国药科大学学报](#) 2003 (03)
11. [Wang Q Z](#); [Liang J Y](#) [Studies on the chemical constituents of Evodia rutaecarpa \(Juss.\) Benth](#) [期刊论文] - [Acta Pharmaceutica Sinica](#) 2004 (08)
12. [康文艺](#); [张百让](#); [许启泰](#) [帽蕊木化学成分研究](#) [期刊论文] - [中药材](#) 2006 (06)

本文读者也读过(10条)

1. [闵勇](#), [姚立华](#), [张薇](#), [刘卫](#), [刘菲](#) [荨麻属植物的研究进展](#) [期刊论文] - [时珍国医国药](#) 2010, 21 (9)
2. [李帆](#), [周本宏](#), [闫兴国](#), [段礼新](#), [冯宝民](#), [王永奇](#), [LI Fan](#), [ZHOU Ben-hong](#), [YAN Xing-guo](#), [DUAN Li-xin](#), [FENG Bao-min](#), [WANG Yong-qi](#) [狭叶荨麻地上部分化学成分的研究](#) [期刊论文] - [中国医院药学杂志](#) 2008, 28 (11)
3. [秦元满](#), [魏恩科](#) [狭叶荨麻抗凝血有效部位的探讨](#) [期刊论文] - [中国中医药科技](#) 2006, 13 (2)
4. [李晓红](#), [李兵兰](#), [赵永娜](#), [张荣平](#) [荨麻属植物的化学成分及药理作用研究进展](#) [期刊论文] - [中国民族民间医药杂志](#) 2007 (4)
5. [史丽颖](#), [闫兴国](#), [周渊](#), [唐玲](#), [冯宝民](#), [王永奇](#), [SHI Li-ying](#), [YAN Xing-guo](#), [ZHOU Yuan](#), [TANG Ling](#), [FENG Bao-min](#), [WANG Yong-qi](#) [荨麻属植物对骨形成影响的研究](#) [期刊论文] - [时珍国医国药](#) 2008, 19 (10)
6. [那日苏](#), [张晓庆](#) [荨麻属植物的生理活性及饲用价值](#) [期刊论文] - [饲料研究](#) 2006 (12)
7. [冯宝民](#), [史丽颖](#), [唐玲](#), [王永奇](#) [五种荨麻属植物提取物抑制前列腺增生作用的研究](#) [会议论文] - 2008
8. [李宁](#), [张庆林](#), [LI Ning](#), [ZHANG Qing-lin](#) [荨麻属植物的化学成分和药理作用研究进展](#) [期刊论文] - [中国新药杂志](#) 2007, 16 (21)
9. [王梦月](#), [刘瑛](#), [卫莹芳](#), [邢芳](#), [史焱](#) [川产荨麻药理作用的初步研究](#) [期刊论文] - [中国民族民间医药杂志](#) 2001 (4)
10. [郑涛](#), [关枫](#), [鞠志赫](#) [国内荨麻属植物研究概况](#) [期刊论文] - [时珍国医国药](#) 2007, 18 (5)

引证文献(4条)

1. [彭倩](#), [于大永](#), [史丽颖](#), [冯宝民](#), [唐玲](#), [王永奇](#) [宽叶荨麻中化学成分对MH7A细胞增殖和凋亡的影响](#) [期刊论文] - [中国](#)

2. 胡泽华, 周静, 田力, 张鹏, 吴继洲 马棘石油醚部分化学成分研究[期刊论文]-时珍国医国药 2011(9)
3. 闵勇, 姚立华, 张薇, 刘卫, 刘菲 荨麻属植物的研究进展[期刊论文]-时珍国医国药 2010(9)
4. 但小梅, 邓赟, 李秀茹, 李鸿翔, 胡佳 伏康树树皮化学成分研究[期刊论文]-中国实验方剂学杂志 2013(23)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200809006.aspx