

壮药珠芽艾麻化学成分研究

王宇萌¹, 温海成², 窦德强^{1*} (1. 辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600; 2. 广西中医药大学, 南宁 530001)

摘要:目的 研究壮药珠芽艾麻(*Laportea bulbifera*)的化学成分。方法 珠芽艾麻用体积分数60%乙醇提取,经硅胶、聚酰胺、Sephadex LH-20、ODS、重结晶、半制备HPLC进行分离纯化。结合理化性质、波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从中分离出10个化合物,分别鉴定为 β -谷甾醇(1),原儿茶酸乙酯(2),东莨菪亭(3),反式肉桂酸(4),(*E*)-对羟基肉桂酸(5),山柰酚-7-*O*- α -L-鼠李糖苷(6),木犀草素(7),没食子酸乙酯(8),(+)-异落叶松脂素-9-*O*- β -D-吡喃葡萄糖(9)和山柰酚-3,7- α -L-二鼠李糖苷(10)。结论 化合物2,5,7~9为首次从艾麻属植物中分离得到,化合物2~5,7~9为首次从该植物中分离得到。

关键词:壮药;珠芽艾麻;化学成分;分离;鉴定

doi:10.11669/cpj.2019.10.003 中图分类号:R284 文献标志码:A 文章编号:1001-2494(2019)10-0773-04

Chemical Constituents from *Laportea bulbifera*, a Zhuang Medicine

WANG Yu-meng¹, WEN Hai-cheng², DOU De-qiang^{1*} (1. School of Pharmacy, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China; 2. Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China)

ABSTRACT:OBJECTIVE To study the chemical constituents from *Laportea bulbifera*. **METHODS** The 60% ethanol extract from *L. bulbifera* was isolated and purified by chromatography on silica, Sephadex LH-20, and ODS, recrystallization, and semi-preparative HPLC. Their chemical structures were elucidated by physicochemical properties and spectroscopic methods. **RESULTS** These compounds were determined as β -sitosterol(1), protocatechuic acid ethyl ester(2), scopoletin(3), *trans*-cinnamic acid(4), *trans*-*p*-hydroxycinnamic acid(5), kaempferol 7-*O*-rhamnoside(6), luteolin(7), ethyl gallate(8), (+)-isolarisiresinol 3a-*O*- β -D-glucopyranoside(9), and kaempferitrin(10). **CONCLUSION** Compounds 2, 5, 7-9 are isolated from genus *Laportea* for the first time, and compounds 2-5, 7-9 are isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS: Zhuang medicine; *Laportea bulbifera*; chemical constituents; isolation; identification

珠芽艾麻[*Laportea bulbifera* (Sieb. et Zucc.) Wedd.]为荨麻科(Urticaceae)艾麻属(*Laportea*)植物,又称零余子荨麻(《中国植物图鉴》),铁秤砣,火麻(陕西、甘肃),珠芽螯麻《秦岭植物志》,顶花螯麻(湖北植物志),在广西富川又被称为麻风草^[1]。其资源较丰富,主要分布于中国广西北部、广东北部、辽宁、吉林、黑龙江等省区,日本、朝鲜、俄罗斯等国亦有分布^[2]。在壮族聚居地广西广西壮族自治区、贵州、云南等省区有广泛的分布。其全草入药,味辛,性温,为通谷道之壮药,具有通谷道、健脾消积的功效,壮医常将其用于治疗小儿疳

疳(疳积)和尿路结石^[3];目前关于珠芽艾麻化学成分的报道较少,主要为黄酮类、芳香族类、甾体类及油脂类等化合物^[4-6]。为了进一步开发利用珠芽艾麻,更好的提供其药用价值理论依据,本实验对其化学成分进行了研究,从中分离得到10个化合物,其中化合物2,5,7~9为首次从该属中分离得到,化合物2~5,7~9为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

BRUKER-ARX-500 MHz 核磁共振仪(德国

基金项目:广西壮族自治区教育厅高校科研资助项目(YB2014192);辽宁省特聘教授基金资助项目;广西科学研究与技术开发计划资助项目(桂科攻14124002-11-1);广西高等学校高水平创新团队及卓越学者计划资助项目-壮医基础与临床创新团队资助项目(桂教人[2014]07号)

作者简介:王宇萌,女,博士研究生 研究方向:中药化学活性成分的研究 * **通讯作者:**窦德强,男,教授,博士生导师 研究方向:中药药效物质基础 Tel:(0411)87586014 E-mail:deqiangdou@126.com

Bruker 公司); HITACHI LC-7100 高效液相色谱仪; RE-5220 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); KQ-250 DE 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); HH-S 恒温水浴锅(巩义市予华仪器有限公司); YMC ODS-A 制备色谱柱(10 mm×250 mm, 5 μm); 柱色谱硅胶(200~300 目)、薄层色谱硅胶 G(青岛海洋化工厂); 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20(Pharmacia LKB Biotechnology AB Sweden 公司); ODS 填料(Fuji Sylisia 化学品公司); 聚酰胺柱色谱(80~100 目, 浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂); D101 大孔吸附树脂(沧州宝恩吸附材料科技有限公司); 所有试剂均为分析纯或色谱纯。

珠芽艾麻(全草)于 2015 年 6 月采自广西金秀县金秀镇罗梦, 由广西中医药大学壮医药学院韦松基教授鉴定为荨麻科艾麻属多年生草本植物珠芽艾麻 [*Laportea bulbifera* (Sieb. et Zucc.) Wedd.] 的全草。

2 提取与分离

干燥的珠芽艾麻全草 9.5 kg, 以体积分数 60% 乙醇回流提取 2 次, 每次提取时间 2 h, 滤过, 合并提取液, 浓缩至 5 L。将浓缩物溶于水中, 用石油醚萃取 3 次。水层萃取物经大孔吸附树脂(D101 型), 依次用纯水和体积分数 60% 乙醇、90% 乙醇洗脱, 得到水洗物、60% 醇洗物、90% 醇洗物。其中 60% 醇洗物(220 g)经硅胶柱色谱分离, 依次用氯仿、氯仿-甲醇(100:3、20:1、10:1、7:1、5:1、3:1、1:1)、纯水洗脱, 得到 9 个馏分(Fr. I~IX), Fr. I 馏分经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯洗脱(15:1, 10:1, 8:1, 5:1, 1:1), 得到馏分再经重结晶得到化合物 1(15.6 mg), Fr. II 经过硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇洗脱(100:1, 80:1, 50:1), 得到馏分再经半制备 HPLC 分离纯化得到化合物 2(4.4 mg)、化合物 3(6.2 mg)和化合物 4(7.8 mg), 化合物 5(56.4 mg)经硅胶柱色谱洗脱后, 再经 Sephadex LH-20, 二氯甲烷-甲醇(3:1)洗脱得到; Fr. IV 馏分经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇洗脱(30:1, 20:1, 10:1, 5:1, 1:1)、ODS 柱, 甲醇-水(30%→80%)洗脱、再经半制备 HPLC 分离纯化, 得到化合物 6(12.3 mg)、化合物 7(6.6 mg)、化合物 8(16.2 mg)、化合物 9(6.4 mg)和化合物 10(15.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色针状结晶, mp 137~139 °C。¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) δ: 140.9(C-5), 121.8(C-6), 71.9(C-3), 56.9(C-14), 56.2(C-17), 50.3(C-9), 46.0(C-24), 42.5(C-13), 39.9(C-4), 37.4(C-12), 36.6(C-20), 36.3(C-10), 34.1(C-22), 32.0(C-8), 31.8(C-2), 29.8(C-7), 29.3(C-25), 29.0(C-1), 28.4(C-16), 26.3(C-23), 24.4(C-15), 23.2(C-28), 21.2(C-11), 19.9(C-27), 19.5(C-21), 19.2(C-26), 18.9(C-19), 12.1(C-29), 12.0(C-18)。以上波谱数据与文献[7]报道的 β-谷甾醇基本一致, 故鉴定化合物 1 为 β-谷甾醇。

化合物 2: 灰褐色粉末, mp 128~130 °C。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD) δ: 7.41(1H, d, *J*=2 Hz, H-2), 7.39(1H, dd, *J*=8.3, 2.0 Hz, H-6), 6.77(1H, d, *J*=8.3 Hz, H-5), 4.28(2H, q, *J*=7.1 Hz, H-8), 1.34(3H, t, *J*=7.1 Hz, H-9)。¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ: 168.6(C-7), 123.6(C-6), 117.0(C-5), 115.9(C-2), 61.5(C-8), 14.6(C-9)。以上波谱数据与文献[8]报道的原儿茶酸乙酯一致, 故鉴定化合物为原儿茶酸乙酯。

化合物 3: 白色结晶, mp 207~209 °C。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD) δ: 7.84(1H, d, *J*=9.4 Hz, H-4), 7.09(1H, s, H-5), 6.75(1H, s, H-8), 6.19(1H, d, *J*=9.4 Hz, H-3), 3.90(3H, s, 6-OCH₃)。¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ: 164.1(C-2), 152.9(C-7), 151.5(C-9), 147.2(C-4), 146.1(C-6), 113.5(C-10), 112.4(C-3), 109.9(C-5), 104.0(C-8), 56.8(C-6-OCH₃)。以上波谱数据与文献[9]报道的东莨菪亭一致, 故鉴定化合物为东莨菪亭。

化合物 4: 淡黄色粉末, mp 90~91 °C。HR-MS: *m/z* 118.078 2([M+H]⁺, Calcd. 118.078 3, C₉H₈O₂)。¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ: 170.7(C-9), 145.8(C-7), 135.9(C-1), 131.2(C-4), 129.9(C-2, 6), 129.1(C-3, 5), 119.9(C-8)。以上波谱数据与文献[10]报道的反式肉桂酸一致, 故鉴定化合物为反式肉桂酸。

化合物 5: 淡黄色粉末, mp 193~195 °C。HR-MS: *m/z* 134.073 1([M+H]⁺, Calcd. 134.073 2, C₉H₈O₃)。¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ: 171.0(C-9), 161.0(C-4), 146.6(C-7), 131.0(C-2, 6), 127.2(C-1), 116.7(C-3, 5), 115.6(C-8)。以上波谱数据与文献[11]报道的(*E*)-对羟基肉桂酸一致, 故鉴定化合物为(*E*)-对羟基肉桂酸。

化合物 6: 淡黄色粉末, mp 228 ~ 230 °C。HR-MS: m/z 432.105 6 ($[M + H]^+$, Calcd. 432.105 6, $C_{21}H_{20}O_{10}$)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 177.5 (C-4), 163.3 (C-5), 162.2 (C-7), 160.7 (C-4'), 157.7 (C-9), 148.7 (C-2), 130.8 (C-2', 6'), 123.5 (C-1'), 116.3 (3', 5'), 106.2 (C-10), 99.9 (C-1''), 99.8 (C-6), 95.3 (C-8), 73.6 (C-4''), 72.1 (C-3''), 71.7 (C-2''), 71.2 (C-5''), 18.0 (C-6'')。以上波谱数据与文献[12]报道的山柰酚-7- O - α -L-鼠李糖苷一致, 故鉴定化合物为山柰酚-7- O - α -L-鼠李糖苷。

化合物 7: 黄褐色粉末, mp 328 ~ 330 °C。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 183.8 (C-4), 166.3 (C-7), 166.0 (C-2), 163.2 (C-5), 159.4 (C-9), 150.9 (C-4'), 147.0 (C-3'), 123.7 (C-6'), 120.3 (C-1'), 116.8 (C-5'), 114.2 (C-2'), 105.3 (C-10), 103.9 (C-3), 100.1 (C-6), 95.0 (C-8)。以上波谱数据与文献[13]报道的木犀草素一致, 故鉴定化合物为木犀草素。

化合物 8: 褐色粉末, mp 152 ~ 154 °C。HR-MS: m/z 198.052 8 ($[M + H]^+$, Calcd. 198.052 8, $C_9H_{10}O_5$)。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.05 (2H, s, H-2, 6), 4.26 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-8), 1.33 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-9)。 ^{13}C -NMR (125 Hz, CD_3OD) δ : 168.5 (C-7), 146.4 (C-3, 5), 139.6 (C-4), 121.8 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 61.6 (C-8), 14.6 (C-9)。以上波谱数据与文献[14]报道的没食子酸乙酯一致, 故鉴定化合物为没食子酸乙酯。

化合物 9: 褐色粉末, mp 136 ~ 138 °C。 $[\alpha]_D^{25}$ 26.1 (c 0.5, MeOH)。HR-MS: m/z 522.210 1 ($[M + Na]^+$, Calcd. 522.210 1, $C_{26}H_{34}O_{11}$)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 148.9 (C-3'), 147.1 (C-5), 145.8 (C-4'), 145.2 (C-4), 138.6 (C-1'), 134.4 (C-2), 129.1 (C-1), 123.1 (C-6'), 117.4 (C-3), 116.1 (C-5'), 114.4 (C-2'), 112.5 (C-6), 105.2 (glc C-1), 78.1 (glc C-3), 77.8 (glc C-5), 75.2 (glc C-2), 71.7 (glc C-4), 69.6 (C-9'), 65.2 (C-9), 62.8 (glc C-6), 56.5 (6-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 47.9 (C-7'), 45.9 (C-8'), 39.6 (C-8), 33.8 (C-7)。以上波谱数据与文献[15]报道的(+) - 异落叶松脂素-9- O - β -D-吡喃葡萄糖一致, 故鉴定化合物为(+) - 异落叶松脂素-9- O - β -D-吡喃葡萄糖。

化合物 10: 黄色粉末, mp 188 ~ 190 °C。HR-MS: m/z 578.163 5 ($[M + Na]^+$, Calcd. 578.163

6, $C_{27}H_{30}O_{14}$)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 179.7 (C-4), 163.5 (C-7), 162.0 (C-9), 159.8 (C-4'), 158.0 (C-2), 136.4 (C-3), 131.9 (C-2', 6'), 122.2 (C-1'), 116.6 (C-3', 5'), 107.6 (C-10), 103.5 (C-1''), 100.5 (C-1'''), 99.8 (C-6), 95.5 (C-8), 73.6 (C-5'''), 73.2 (C-2'''), 72.1 (C-3'''), 72.1 (C-4'''), 72.0 (C-4''), 71.9 (C-5''), 71.7 (C-2''), 71.2 (C-3''), 18.0 (C-6''), 17.6 (C-6''')。以上波谱数据与文献[16]报道的山柰酚-3,7- α -L-二鼠李糖苷一致, 故鉴定化合物为山柰酚-3,7- α -L-二鼠李糖苷。

4 讨论

珠芽艾麻作为民族药, 广泛应用于壮族自治区, 本实验对珠芽艾麻全草进行分离鉴定工作, 共分离得到 10 个化合物, 其中大部分成分属于小分子酚酸、黄酮类化合物, 为进一步研究珠芽艾麻的物质基础, 制定珠芽艾麻药材质量标准, 扩大珠芽艾麻的药用价值提供数据及理论依据。

REFERENCES

- [1] FANG D, SHA W L. *Guangxi Medicinal Plants Directory* (广西药用植物名录) [M]. Nanning: Guangxi People's Publishing House, 1986: 492.
- [2] Editorial Committee of Flora of China. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Vol 23(2). Beijing: Science Press, 1995.
- [3] Chinese Materia Medica Editorial Board, State Administration of Traditional Chinese Medicine of the People's Republic of China 1. Chinese Herbalism. *Chinese Materia Medica* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1999: 558-559.
- [4] ZHU Z, MA L, ZHU H Y, et al. Studies on the chemical constituents of *Laportea bulbifera* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2011, 34(2): 223-225.
- [5] ZHANG Y, LU X, LI B, et al. Flavonoids from *Laportea bulbifera* and their anti-N1 neuraminidase activities [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2018, 35(11): 931-942.
- [6] LIN C Y, LUO P, SU L J, et al. Pre-test of chemical composition of *Laportea bulbifera*, a Zhuang Medicine [J]. *J Ethnomed Ethnopharm* (中国民族医药杂志), 2018, 24(11): 52-55.
- [7] QUAN X H, PIAO H S, SUN X H, et al. Studies on the chemical constituents of *Veratrum dahuricum* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2003, 38(12): 914-916.
- [8] ZHANG H Q, ZHOU Q, FU Y H, et al. Chemical constituents from *Fissistigma retusum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2017, 29: 245-248.
- [9] LI B Y, ZHAN K X, ZHOU Y H, et al. Isolation and identification of chemical constituents of flavonoids and coumarins from the aerial parts of *Agriophyllum squarrosum* (L.) Moq [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2012, 29(12): 923-926.

- [10] DUAN H X, LUO W Y, YANG Y S, *et al.* Chemical constituents in ethyl acetate fraction of *Artemisia selengensis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2015, 46(10):1441-1444.
- [11] GUAN H J, ZHANG X, TU F J, *et al.* Chemical constituents of *Dendrobium candidum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2009, 40(12):1873-1876.
- [12] WANG X J, LUO X, ZHOU J M, *et al.* Chemical constituents from rhizomes of *Rhodiola wallichiana* var. *cholaensis* and their protective effects on myocardium [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2016, 47(16):2822-2826.
- [13] REN Y L, YANG J S. Study on chemical constituents of *Saussurea tridactyla* Sch-Bip II [J]. *Chin Pharm J* (中国药杂志), 2001, 36(9):590-593.
- [14] QIAO H Y, YE X S, HE J, *et al.* A new iridoid glucoside from the ripe fruits of *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc [J]. *Chin Pharm J* (中国药杂志), 2017, 52(14):1212-1216.
- [15] LATTE K P, KALOGA M, SCHAFER A, *et al.* An ellagitannin, n-butyl gallate, two aryltetralin lignans, and an unprecedented diterpene ester from *Pelargonium reniforme* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69:820-826.
- [16] WANG Y L, QU Y H, LI Y C, *et al.* Water soluble constituents from the twigs of *Litsea cubeba* [J]. *Chin Pharm J* (中国药杂志), 2017, 42(14):2704-2713.
- (收稿日期:2018-10-28)

2019 年中国药学会药物分析专业委员会学术年会暨《中国药学杂志》岛津杯第十四届全国药物分析优秀论文评选交流会征文通知(第一轮)

为推动我国药物分析事业的发展,促进药物分析技术的交流,由中国药学会药物分析专业委员会主办,中国药学会编辑出版部承办,岛津企业管理(中国)有限公司等协办的 2019 年中国药学会药物分析专业委员会学术年会暨《中国药学杂志》岛津杯第十四届全国药物分析优秀论文评选交流会拟定于 2019 年 9 月 18~21 日在重庆市举行。本次会议的主题为“创新精准药物分析、保障药品质量安全”。

2019 年中国药学会药物分析专业委员会学术年会同期召开的《中国药学杂志》岛津杯全国药物分析优秀论文评选交流会创办自 1992 年,至今已成功举办了十三届。优秀论文交流对促进我国药理学学科发展发挥了重要作用,已成为中国药学会精品系列会议和国内药物分析学科最为重要的学术交流活动中之一。本次会议将邀请知名院士、药学领域专家作主题报告、分会场专题报告。会议将设主会场、分会场专题报告、优秀论文分会场报告交流和在校学生优秀论文交流论坛。征文通知如下。

1 征文内容

药品标准、标准物质与质量控制;中药全产业链质量控制的现代化分析新手段和新技术;中药注射剂再评价;化学药物、抗生素药品等的质量分析研究;口服制剂及注射剂一致性评价研究;生物医药研发和质量分析的新理论、新技术、新方法;基因、蛋白、代谢、细胞组学等分析检测方法研究;药物血药浓度监测、生物利用度、溶出度和药代动力学等方面研究;药用辅料、包装材料与药品质量;化妆品质量分析研究;药物分析信息学与基于大数据技术的药物分析。

2 征文要求

未公开发表及未在全国性会议上交流过,有一定的创新性;论文体例、格式请参见《中国药学杂志》2019 年第 1 期稿约;论文被录用后,将通知作者;论文录用与否,一律不退稿,请自留底稿;征文截止时间:2019 年 8 月 10 日(以邮戳为准)。①参加岛津杯优秀论文评选交流,电子稿件请发至 daojinbei@126.com (邮件标题请注明“岛津杯征文”或“在校学生优秀论文交流论坛征文”),学生论坛投稿作者请提供在校就读证明。所有投稿稿件请提供全文(仅供专家评选参考,不对外公开)。②参加年会分会场口头报告(邮件标题请注明“年会分会场口头报告征文”,不参加岛津杯优秀论文和岛津杯学生论文评选交流),请将稿件电子版发送至邮箱 zgyxh_yfzwh@163.com。学生论坛投稿作者请提供在校就读证明。所有投稿稿件请提供全文(仅供专家评选参考,不对外公开)。

3 会议时间及地点

时间:2019 年 9 月 19~21 日,18 日报到,21 日中午撤离。地点:重庆市(具体详见第二轮通知)。

4 论文评奖

会议将组织专家在岛津杯优秀论文评选交流现场进行评奖,评选出优秀论文一等奖 3 名(3 000 元/名)、二等奖 6 名(2 000 元/名)、三等奖 10 名(1 000 元/名)。在校学生优秀论文交流论坛,一等奖 1 名(2 000 元/名)、二等奖 2 名(1 000 元/名)、三等奖 5 名(500 元/名)。获得一、二等奖的论文在征得作者同意后将发表在《中国药学杂志》上发表。

5 联系地址及联系方式

地址:北京市朝阳区建外大街 4 号建外 SOHO 九号楼 1805 室(100022)。联系人:刘洁清;田菁。电话:010-58698009 转 812、813。

doi:10.11669/cpj.2019.10.004

[本刊讯]