

文章编号:1001-6880(2014)Suppl-0025-04

红禾麻化学成分研究

汪石丽¹, 刘俊宏², 关焕玉², 廖尚高², 杨雅欣¹, 张春丽¹, 李勇军^{2*}

¹ 贵阳医学院 药学院, 贵州省药物制剂重点实验室; ² 贵阳医学院 民族药与中药开发应用教育部工程研究中心, 贵阳 550004

摘要: 研究红禾麻 *Laportea bulbifera* 的化学成分, 为其质量控制指标性成分的选择提供依据。采用大孔树脂, 正相、反相硅胶, 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 等柱层析方法分离纯化得到 10 个化合物, 根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定其分别为(-)-没食子儿茶素(1)、(±)-表没食子儿茶素(2)、(+)-儿茶素(3)、(-)-表儿茶素(4)、间苯三酚(5)、胡萝卜苷(6)、β-谷甾醇(7)、棕榈酸甲酯(8)、邻苯二甲酸二丁酯(9)、亚油酸乙酯(10)。其中化合物 1~5, 8~10 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 莓麻科; 红禾麻; 儿茶素; 化学成分

中图分类号: R284. 2

文献标识码: A

Chemical Constituents of *Laportea bulbifera*

WANG Shi-li¹, LIU Jun-hong², GUAN Huan-yu², LIAO Shang-gao², YANG Ya-xin¹, ZHANG Chun-li¹, LI Yong-jun^{2*}

¹ Guizhou Provincial Key Laboratory of Pharmaceutics, School of Pharmacy, Guiyang Medical College;

² Engineering Research Center for the Development and Application of Ethnic Medicine and TCM

(Ministry of Education), Guiyang Medical College, Guiyang 550004, China.

Abstract: The chemical constituents of *Laportea bulbifera* were studied to provide the chemical markers for its quality control. Ten compounds were isolated by various column chromatography (CC) including macroporous resin CC, silica gel CC, reversed phase C₁₈ CC and Sephadex LH-20 CC. Their structures were identified as (-)-gallocatechin (1), (±)-epigallocatechin (2), (+)-catechin (3), (-)-epicatechin (4), phloroglucinol (5), daucosterol (6), β-sitosterol (7), methyl palmitate (8), dibutyl phthalate (9), and ethyl linoleate (10) by spectroscopic analysis. Compounds 1~5 and 8~10 were isolated from the genus *Laportea* for the first time.

Key words: Urticaceae; *Laportea bulbifera*; catechin; chemical constituents

红禾麻 *Laportea bulbifera* (Sieb. et Zucc.) Wedd.

为荨麻科植物珠芽艾麻的干燥根或全草, 俗名珠芽艾麻, 为贵州苗族习用药材(苗名: reib ndad gunb 锐达棍、uab detdend 蛙斗); 具有祛风除湿, 活血化瘀的功效, 主治风湿痹痛, 肢体麻木, 跌扑损伤等症; 分布于贵州、云南、四川等地^[1,2]。文献^[3]报道红禾麻主要有内酯、糖类、鞣质和香豆素等多种化学成分, 而现代药理研究表明红禾麻具有较为明显的镇痛抗炎及免疫抑制等药理作用^[4,5]。该药材收载于《贵州省中药材、民族药材质量标准》(2003 年版)中, 标准仅对其性状进行了控制, 笔者参照文献^[1,2]在红禾麻的质量控制研究中发现红禾麻中含有大量鞣质

类成分, 而鞣质类成分具有较为明显的抗炎活性^[6], 为进一步明确红禾麻药效物质, 选择合适的质量控制用对照品, 作者对红禾麻的主要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 1~5 和 8~10 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和材料

JEOL ECX 500MHz 核磁共振波谱仪(日本电子株式会社); ACQUITY-TQD 串联质谱仪; ACQUITY UPLC 超高液相色谱仪(美国沃特世公司); RU-DOLPH 型自动旋光测定仪(A201102)。色谱用硅胶(200~300 目)及硅胶 GF₂₅₄ 预制板为青岛海洋化工厂产品, MCI(75~150 μm)为日本三菱化学公司产品, C₁₈ 反相硅胶为德国 Merck 公司产品, Sephadex LH-20 为瑞士 Pharmacia Biotech 公司产品, 其他化学试剂均为分析纯。

红禾麻药材采收自贵州省清镇市, 经贵阳医学

收稿日期: 2014-04-15 接受日期: 2014-07-03

基金项目: 贵州省科技厅项目(20122030, 20134001); 贵州省卫生厅科技基金(2012-5); 国家科技支撑计划课题(2013BAII1B01); 贵阳医学院基金(201302, 20120220)

* 通讯作者 Tel: 86-851-6908468; E-mail: liyongjun026@126.com

院生药学教研室龙庆德副教授鉴定为荨麻科植物珠芽艾麻 *Laportea bulbifera* (Sieb. et Zucc.) Wedd. 的干燥全草。

2 提取与分离

取红禾麻药材粗粉 4.2 kg, 用 70% 乙醇加热回流提取 3 次, 合并提取液, 回收溶剂得浸膏 830 g。浸膏用水混悬, 上于 D₁₀₁ 大孔树脂, 依次用水、50% 乙醇、95% 乙醇洗脱, 回收溶剂, 得水洗脱、50% 乙醇洗脱、95% 乙醇洗脱三个部分。取 50% 乙醇洗脱部位用蒸馏水混悬, 并用等体积水饱和正丁醇萃取, 合并正丁醇液, 减压回收正丁醇, 得正丁醇部位, 取正丁醇部位经聚酰胺柱层析以 80% 乙醇洗脱, 流份浓缩至浸膏, 再经 Sephadex LH-20、ODS、MCI、硅胶等柱层析分离得到化合物 **1** (119.3 mg), **2** (192 mg), **3** (205.2 mg), **4** (63.6 mg), **5** (76.6 mg) 和 **6** (15.6 mg)。取 95% 乙醇洗脱部位, 经硅胶常压柱色谱, 石油醚:丙酮 (10:0 ~ 5:5) 梯度洗脱, 薄层检查合并。各部分再经过反复硅胶柱色谱层析, Sephadex LH-20 柱色谱分离得到化合物 **7** (432.8 mg), **8** (13.5 mg), **9** (12.1 mg) 和 **10** (10.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末(甲醇), 分子式 C₁₅H₁₄O₇, 1% 香草醛硫酸乙醇溶液显鲜红色, [α]_D²⁰-3.97° (c 1.0, MeOH); ESI-MS *m/z*: 306.8 [M + H]⁺, 304.9 [M-H]⁻, 610.9 [2M-H]⁻; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ 6.35 (2H, s, H-2', 6'), 5.87 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 5.81 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 4.48 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-2), 3.92 (1H, brs, H-3), 2.76 (1H, dd, *J* = 16.2, 5.3 Hz, H-4a), 2.45 (1H, dd, *J* = 16.2, 7.6 Hz, H-4b); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ 157.8 (C-5), 157.6 (C-7), 156.8 (C-9), 146.8 (C-3'), 146.8 (C-5'), 134.0 (C-4'), 131.5 (C-1'), 107.1 (C-2'), 107.1 (C-6'), 100.7 (C-10), 96.2 (C-6), 95.5 (C-8), 82.9 (C-2), 68.7 (C-3), 28.1 (C-4)。以上数据与文献^[7]报道的(-)-没食子儿茶素 (gallo-catechin) 波谱数据基本一致, 故鉴定该化合物为(-)-没食子儿茶素。

化合物 2 白色粉末(甲醇), 分子式 C₁₅H₁₄O₇, 1% 香草醛硫酸乙醇溶液显鲜红色, [α]_D²⁰0° (c 1.0, MeOH); ESI-MS *m/z*: 306.9 [M + H]⁺, 304.9 [M-

H]⁻, 610.9 [2M-H]⁻; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ 6.47 (2H, s, H-2', 6'), 5.88 (2H, dd, *J* = 9.9, 2.3 Hz, H-6, 8), 4.71 (1H, s, H-2), 4.12 (1H, brs, H-3), 2.80 (1H, dd, *J* = 16.8, 4.5 Hz, H-4a), 2.68 (1H, dd, *J* = 16.8, 2.9 Hz, H-4b); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ 158.0 (C-5), 157.7 (C-7), 157.3 (C-9), 146.7 (C-3'), 146.7 (C-5'), 133.6 (C-4'), 131.5 (C-1'), 106.9 (C-2'), 106.9 (C-6'), 100.1 (C-10), 96.3 (C-6), 95.8 (C-8), 79.9 (C-2), 67.5 (C-3), 29.2 (C-4)。以上数据与文献^[7]报道的(±)表没食子儿茶素(epigallocatechin)波谱数据基本一致, 故鉴定该化合物为(±)表没食子儿茶素。

化合物 3 白色粉末(甲醇), 分子式 C₁₅H₁₄O₆, 1% 香草醛硫酸乙醇溶液显鲜红色, [α]_D²⁰3.97° (c 1.0, Me₂CO); ESI-MS *m/z*: 290.9 [M + H]⁺, 288.9 [M-H]⁻, 579.0 [2M-H]⁻; ¹H NMR (500 MHz, C₃D₆O) δ 6.75 (1H, s, H-2'), 6.65 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-6'), 6.61 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, H-5'), 5.88 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 5.74 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 4.42 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-2), 3.96 (1H, m, H-3), 2.77 (1H, dd, *J* = 16.1, 5.4 Hz, H-4a), 2.39 (1H, dd, *J* = 16.0, 8.4 Hz, H-4b); ¹³C NMR (125 MHz, C₃D₆O) δ 157.7 (C-5), 157.2 (C-7), 156.9 (C-9), 145.7 (C-3'), 145.6 (C-4'), 132.1 (C-1'), 120.0 (C-6'), 115.7 (C-2'), 115.2 (C-5'), 100.5 (C-10), 96.1 (C-6), 95.4 (C-8), 82.7 (C-2), 68.3 (C-3), 28.8 (C-4)。以上数据与文献^[8]报道的(+)儿茶素(catechin)波谱数据基本一致, 故鉴定该化合物为(+)儿茶素。

化合物 4 白色粉末(甲醇), 分子式 C₁₅H₁₄O₆, 1% 香草醛硫酸乙醇溶液显鲜红色, [α]_D²⁰-11.9° (c 1.0, MeOH); ESI-MS *m/z*: 290.9 [M + H]⁺, 288.9 [M-H]⁻, 579.0 [2M-H]⁻; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ 7.08 (1H, s, H-2'), 6.92 (1H, brs, H-6'), 6.89 (1H, d, *J* = 4.2 Hz, H-5'), 6.87 (1H, brs, H-8), 6.06 (1H, brs, H-6), 4.93 (1H, s, H-2), 4.30 (1H, m, H-3), 2.98 (1H, dd, *J* = 16.8, 4.4 Hz, H-4a), 2.87 (1H, dd, *J* = 16.8, 2.4 Hz, H-4b); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ 157.4 (C-5), 157.1 (C-7), 156.8 (C-9), 145.4 (C-3'), 145.3 (C-4'), 131.6 (C-1'), 119.0 (C-6'), 115.6 (C-2'), 114.8 (C-5'), 99.6 (C-10), 96.2 (C-6), 95.6 (C-8), 79.4 (C-2), 67.0 (C-3),

28.8(C-4)。以上数据与文献^[8]报道的(-)-表儿茶素(epicatechin)波谱数据基本一致,故鉴定该化合物为(-)-表儿茶素。

化合物5 淡黄色粉末(甲醇),分子式C₆H₆O₃,1%香草醛硫酸乙醇溶液显橙色,ESI-MS m/z:126.8 [M+H]⁺,124.7 [M-H]⁻。¹H NMR(400 MHz,CD₃OD) δ 5.74(3H,s,OH-1,3,5),4.60(3H,s,H-2,4,6);¹³C NMR(100 MHz,CD₃OD) δ 160.1(C-1,3,5),95.5(C-2,4,6)。以上数据与文献^[9]报道的间苯三酚波谱数据基本一致,故鉴定该化合物为间苯三酚。

化合物6 白色无定型粉末(吡啶),1%香草醛硫酸乙醇溶液显紫色。¹³C NMR(150 MHz,C₅D₅N) δ 12.7(C-18),12.9(C-29),19.7(C-26),19.9(C-21),20.2(C-19),20.7(C-20),22.0(C-11),24.1(C-28),25.3(C-15),27.1(C-23),29.3(C-16),30.7(C-2),30.94(C-25),32.8(C-7),32.9(C-8),34.9(C-22),37.11(C-20),37.7(C-10),38.2(C-1),40.0(C-12),40.7(C-4),43.2(C-13),46.8(C-24),51.1(C-9),57.0(C-17),57.6(C-14),63.4(C-6),72.3(C-4),76.0(C-2),79.0(C-3),79.0(G-3),79.1(G-5),103.2(G-1),122.7(C-29),141.7(C-5)。以上¹³C NMR数据与文献^[10]报道的胡萝卜苷数据基本一致,硅胶薄层板上用多种展开体系下,化合物与胡萝卜苷对照品R_f值均一致,故鉴定该化合物为胡萝卜苷。

化合物7 白色针晶(氯仿),1%香草醛硫酸乙醇溶液显紫红色。化合物与 β -谷甾醇对照品在石油醚-乙酸乙酯、石油醚-氯仿、氯仿-乙酸乙酯三种不同展开体系下,其R_f值 β -谷甾醇对照品一致,混合熔点不下降,故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物8 无色油状液体(丙酮),采用GC/MS-计算机联用仪进行测定,其特征峰离子为:74,227,270,与文献^[11]报道的棕榈酸甲酯特征峰离子一致,且与棕榈酸甲酯对照品在多种溶剂系统展开时,其R_f值一致,通过计算机(NIST 11数据库)检索与标准图谱对照,化合物与NIST 11谱库中棕榈酸甲酯的匹配度为98%,故鉴定该化合物为棕榈酸甲酯。

化合物9 淡黄色油状液体(乙醇),采用GC/MS-计算机联用仪进行测定,其特征峰离子为:149,205,223,与文献^[12]报道的邻苯二甲酸二丁酯特征峰离子一致,且与邻苯二甲酸二丁酯对照品在多种溶剂系统展开时,其R_f值一致,通过计算机(NIST

11数据库)检索与标准图谱对照,化合物与NIST 11谱库中邻苯二甲酸二丁酯的匹配度为96%,故鉴定该化合物为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物10 淡黄色油状液体(乙醇),采用GC/MS-计算机联用仪进行测定,其特征峰离子为:67,81,95,与文献^[13]报道的亚油酸乙酯特征峰离子一致,且与亚油酸乙酯对照品在多种溶剂系统展开时,化合物与对照品亚油酸乙酯R_f值一致,通过计算机(NIST 11数据库)检索与标准图谱对照,化合物与NIST 11谱库中亚油酸乙酯的匹配度为99%,故鉴定该化合物为亚油酸乙酯。

参考文献

- Editorial Committee of Chinese Materia Medica, State Administration of Traditional Chinese Medicine(国家中医药管理局《中华本草》编委会). *Miao's Material Medica, Chinese Materia Medica (Zhonghua Bencao)*(中华本草-苗药卷). Guiyang: Publishier of Guizhou Science and Technology, 2005. 283-284.
- Drug Administration of Guizhou Province(贵州省药品监督管理局). *Chinese Herbal Medicine, National Medicinal Materials Quality Standards in Guizhou Province(2003)*(贵州省中药材、民族药材质量标准). Guiyang: Scientific and Technical Publishers, 2003. 187.
- Zhang SS(张莎莎), Zhou H(周红), Li LL(李璐璐), et al. Preparation technology of total coumarins from *Laportea bulbifera*. *J Chin Med Mater*(中药材), 2013, 36:636-639.
- Su ZQ(苏志强), Zhao ZY(赵增宇), Xie S(谢胜), et al. Effects of analgesia, anti-inflammation and immuno-nosuppression of acetic ether extract of Chinese medicine honghuoma. *Chin Pharm Bull*(中国药理学通报), 2009, 25:559-560.
- Ma L(马琳), Liang B(梁冰), Zhu Z(朱珠), et al. Effects of analgesia of ethanol extract of Chinese medicine in *Laportea bulbifera*. *Univ J Guiyang Coll TCM*(贵阳中医学院学报), 2011, 34:24-26.
- Li ST(栗世婷), Zhang XX(张晓霞), Wu RY(吴蓉瑛). Research on pharmacological of tannin. *Disease Monitor & Control*(疾病监测与控制杂志), 2010, 4:395-397.
- Guang L, Le C, Yong XL, et al. Enantioselective total syntheses of (+)-gallocatechin, (-)-epigallocatechin and 8-C-ascorbyl-(-)-epigallocatechin. *Chemistry-An Asian J*, 2013, 8:637-831.
- Cui YJ(崔艳君), Liu B(刘屏), et al. Studies on the active constituents in vine stem of *Spatholobus suberectus*. *Chin J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2005, 30:121-123.

(下转第33页)