

制剂的研究提供了参考。

### 参考文献

- [1] 中国药典 2010 年版. 二部 [S]. 2010 : 346-347.
- [2] Liu H, Wang P, Zhang X, et al. Effects of extrusion process parameters on the dissolution behavior of indomethacin in Eudragit® E PO solid dispersions [J]. Int J Pharm, 2010, 383 ( 1-2 ) : 161-169.
- [3] Ewing AV, Clarke GS, Kazarian SG. Stability of indomethacin with relevance to the release from amorphous solid dispersions studied with ATR-FTIR spectroscopic imaging [J]. Eur J Pharm Sci, 2014, 60 : 64-71.
- [4] Singh A, Van Humbeek J, Van den Mooter G. A new twist in the old story-can compression induce mixing of phase separated solid dispersions? A case study of spray-dried miconazole-PVP VA64 solid dispersions [J]. Pharm Res, 2014, 31 ( 11 ) : 3191-3200.
- [5] Wang X, de Armas H N, Blaton N, et al. Phase characterization of indomethacin in binary solid dispersions with PVP VA64 or Myrj 52 [J]. Int J Pharm, 2007, 345 ( 1-2 ) : 95-100.
- [6] Jung MS, Kim JS, Kim MS, et al. Bioavailability of indomethacin-saccharin cocrystals [J]. J Pharm Pharmacol, 2010, 62 ( 11 ) : 1560-1568.
- [7] Zhang JX, Li SH, Li XH, et al. Physicochemical characterization, in vitro, and in vivo evaluation of indomethacin-loaded nanocarriers self-assembled by amphiphilic polyphosphazene [J]. J Biomed Mater Res A, 2008, 86 ( 4 ) : 914-925.
- [8] Simovic S, Heard P, Hui H, et al. Dry hybrid lipid-silica microcapsules engineered from submicron lipid droplets and nanoparticles as a novel delivery system for poorly soluble drugs [J]. Mol Pharm, 2009, 6 ( 3 ) : 861-872.
- [9] Wang F, Hui H, Barnes TJ, et al. Oxidized mesoporous silicon microparticles for improved oral delivery of poorly soluble drugs [J]. Mol Pharm, 2009, 7 ( 1 ) : 227-236.
- [10] Chen H, Gao J, Wang F, et al. Preparation, characterization and pharmacokinetics of liposomes-encapsulated cyclodextrin inclusion complexes for hydrophobic drugs [J]. Drug Deliv, 2007, 14 ( 4 ) : 201-208.

( 收稿日期 : 2015-07-19 ; 修回日期 : 2015-08-21 )

## 狭叶荨麻化学成分研究

卢轩, 张玲玲, 于大永, 王惠国, 史丽颖, 唐玲, 于宗霞, 冯宝民\* (大连大学 生命科学与技术学院药物研究所, 辽宁 大连 116622)

**摘要 :** 目的 研究狭叶荨麻的化学成分。方法 用薄层色谱、硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、HPLC 等色谱技术对狭叶荨麻地上部分 95% 乙醇提取物的化学成分进行了研究。结果 从狭叶荨麻地上部分乙醇提取物的乙酸乙酯及正丁醇部分中分离得到了 15 个化合物, 分别为 5-羟甲基糠醛(1)、对羟基苯甲醛(2)、反式-4-羟基桂皮酸(3)、对羟基苯甲酸(4)、4-甲氧基苯甲酸(5)、白蜡树内酯(6)、东莨菪素(7)、正丁基- $\beta$ -D-呋喃果糖苷(8)、苯甲酸(9)、赤藓醇(10)、 $\beta$ -谷甾醇(11)、胡萝卜苷(12)、刺槐素-7-O- $\beta$ -葡萄糖苷(13)、3,4-二羟基苯甲酸(14)、4-甲氧基咖啡酸(15)。结论 其中化合物 13、15 为首次从荨麻属植物中分离得到, 化合物 2、4、14 为首次从狭叶荨麻中分离得到。

**关键词 :** 狭叶荨麻; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号 : R284

文献标识码 : A

文章编号 : 1672-2981(2015)12-1262-04

doi:10.7539/j.issn.1672-2981.2015.12.008

### Chemical constituents in *Urtica angustifolia* Fisch

LU Xuan, ZHANG Ling-ling, YU Da-yong, WANG Hui-guo, SHI Li-ying, TANG Ling, YU Zong-xia, FENG Bao-min\* (Institute of Materia Medica, School of Life Sciences and Biotechnology, Dalian University, Dalian Liaoning 116622)

**Abstract: Objective** To determine the chemical constituents of *Urtica angustifolia*. **Methods** The aerial part of *Urtica angustifolia* was studied by multiple separation technologies such as thin-layer chromatography, silica gel

基金项目 : 国家自然科学基金 (No.31540006)。

作者简介 : 卢轩, 男, 讲师, 主要从事天然药物化学研究, E-mail : luxuan\_232@163.com

\* 通讯作者 : 冯宝民, 男, 教授, 主要从事天然药物化学研究, Tel : (0411) 87402107, E-mail : fbmdu@163.com

column chromatography, Sephadex LH-20 and HPLC. **Results** Totally 15 compounds were isolated and identified as 5-hydromethyl formaldehyde (1), 4-hydroxybenzoic aldehyde (2), 4-hydroxy-transcinnamic acid (3), 4-hydroxybenzoic acid (4), 4-methoxybenzoic acid (5), 7, 8-dihydroxy-6-methoxycoumarin (6), scopolamine (7), *n*-butyl- $\beta$ -D-fructopyranoside (8), benzoic acid (9), erythritol (10),  $\beta$ -sitosterol (11), daucosterol (12), acacetin-7-O- $\beta$ -glucopyranoside (13), 3,4-dihydroxybenzoic acid (14) and 4-methoxy caffeic acid (15). **Conclusion** Compound 13 and 15 have been isolated from the genus *Urtica* and compound 2, 4 and 14 have been isolated from *Urtica angustifolia* for the first time.

**Key words:** *Urtica angustifolia*; chemical constituent; structural identification

狭叶荨麻 (*Urtica angustifolia* Fisch.ex Hornem.) 为荨麻科荨麻属植物, 多年生草本, 全草入药, 具有祛风定惊、消积通便、解毒等功效<sup>[1-2]</sup>。目前对三角叶荨麻、异株荨麻、滇藏荨麻等多种荨麻属植物的化学成分研究报道较多, 而对狭叶荨麻的化学成分研究甚少。为了进一步阐明狭叶荨麻的化学成分, 为开发利用丰富的狭叶荨麻资源奠定良好的物质基础, 作者对采自吉林省集安市市郊的狭叶荨麻化学成分进行了研究, 从中分离得到了 15 个化合物, 分别为 5-羟甲基糠醛(1)、对羟基苯甲醛(2)、反式-4-羟基桂皮酸(3)、对羟基苯甲酸(4)、4-甲氧基苯甲酸(5)、白蜡树内酯(6)、东莨菪素(7)、正丁基- $\beta$ -D-呋喃果糖苷(8)、苯甲酸(9)、赤藓醇(10)、 $\beta$ -谷甾醇(11)、胡萝卜苷(12)、刺槐素-7-O- $\beta$ -葡萄糖苷(13), 3, 4-二羟基苯甲酸(14)、4-甲氧基咖啡酸(15)。其中化合物 13、15 为首次从荨麻属植物中分离得到, 化合物 2、4、14 为首次从狭叶荨麻中分离得到。

## 1 仪器和材料

岛津高效液相色谱仪(日本岛津有限公司); XT4A 型显微熔点仪(未校正); Bruker ARX-500 核磁共振波谱仪(TMS 内标); RE-300 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); 薄层色谱及柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂); C<sub>18</sub> 反相硅胶(美国 Merck 公司); Sephadex LH-20(瑞典 Pharmacia 公司); HPLC 试剂均为色谱醇(天津科密欧化学试剂开发中心); 其余试剂均为分析纯(天津科密欧试剂厂)。

狭叶荨麻于 2013 年 8 月采自吉林省集安市市郊, 由辽宁师范大学陈晨教授鉴定为荨麻科荨麻属狭叶荨麻 (*Urtica angustifolia* Fisch.ex Hronem.)。标本(No. XYQM-005)存放于大连大学生命科学与技术学院药物研究所。

## 2 方法

### 2.1 提取与分离

狭叶荨麻地上部分(干燥茎叶)13.5 kg, 粉碎处理后, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩后得醇提取物浸膏 1412.2 g, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。乙酸乙酯萃取物 49.8 g, 正丁醇萃取物 350.9 g。乙酸乙酯萃取物(49.8 g)经硅胶(200 ~ 300 目)柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 得氯仿、1% 甲醇、3% 甲醇、5% 甲醇、10% 甲醇、30% 甲醇、70% 甲醇、甲醇部位。1% 甲醇部位(1.5 g)经硅胶柱色谱, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 得流分 Fr 1 ~ 95, Fr 5 ~ 9 合并后重结晶得化合物 1(3.2 mg), Fr 20 ~ 25 合并后重结晶得化合物 9(4.4 mg)、11(3.6 mg)。3% 甲醇部位(1.9 mg)经 Sephadex LH-20 柱色谱及制备液相色谱得化合物 2(3.8

mg)、3(4.1 mg)、4(3.5 mg)、5(3.6 mg)。5% 甲醇部位(1.9 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱及制备液相色谱得化合物 6(3.3 mg)、7(4.5 mg)、15(4.3 mg)。10% 甲醇部位(2.4 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱及制备液相色谱得化合物 12(3.1 mg)、13(3.7 mg)、14(3.2 mg)。取正丁醇萃取物(5 g)经反相(250 目)硅胶柱, 甲醇-水梯度洗脱, 得流分 Fr 1 ~ 200, Fr 7 ~ 11 合并后重结晶, 经制备液相色谱得化合物 8(3.5 mg)、Fr 30 ~ 55 合并后经 Sephadex LH-20 柱色谱得化合物 10(3.8 mg)(化合物结构见图 1)。

### 2.2 结构鉴定

化合物 1: 棕黄色油状物。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  9.53(1H, s, -CHO), 4.70(2H, s), 7.24(1H, d,  $J$  = 3.8 Hz), 6.52(1H, d,  $J$  = 3.8 Hz) 为 2 个烯氢信号; 与标准品共薄层, 在石油醚-乙酸乙酯 = 1 : 1、石油醚-丙酮 = 1 : 1、氯仿-甲醇 = 20 : 1 3 种溶剂系统下的  $R_f$  值一致, 并与文献数据<sup>[3]</sup>对照, 故鉴定该化合物为 5-羟甲基糠醛(5-hydromethyl furaldehyde)。

化合物 2: 白色粉末(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), mp: 111 ~ 113, 三氯化铁反应呈阳性, 证明有酚羟基(-OH)存在。<sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  9.88(1H, s, -CHO), 9.40(1H, s, -OH), 7.11(2H, d,  $J$  = 8.3 Hz, H-3, 5), 7.78(2H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-2, 6) 示有对取代苯环结构。其<sup>1</sup>H-NMR 数据与文献<sup>[4]</sup>中对羟基苯甲醛对照, 故鉴定该化合物为对羟基苯甲醛(4-hydroxybenzoic aldehyde)。

化合物 3: 白色针晶(Acetone), mp: 210 ~ 212。三氯化铁和溴酚蓝反应呈阳性, 证明有酚羟基(-OH)与羧基(-COOH)存在。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO, 500 MHz)低场一组对称结构的信号  $\delta$  H 7.55(2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.90(2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-3, 5) 为 1, 4-二取代苯环氢信号; 相关信号  $\delta$  H 6.33(1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H- $\alpha$ ) 和 7.61(1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H- $\beta$ ), 根据耦合常数判断为反式双键, 并且该双键和吸电子基团相连。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO, 125 MHz)中显示 7 个碳信号  $\delta$  C 167.1(COOH), 126.2(C-1), 144.6(C- $\beta$ ), 159.5(C-4), 114.9(C- $\alpha$ ), 115.8  $\times$  2(C-3, 5), 129.9  $\times$  2(C-2, 6), 根据峰高判断  $\delta$  C 129.9、115.8 各为 2 个碳信号, 说明可能为对称结构, 进一步证实为苯环对位二取代。以上数据与文献<sup>[5]</sup>对照基本一致, 故鉴定该化合物为反式-4-羟基桂皮酸(4-hydroxy-transcinnamic acid)。

化合物 4: 白色片状结晶(CH<sub>3</sub>OH), mp: 149 ~ 150。三氯化铁和溴酚蓝显色反应呈阳性, 证明有酚羟基(-OH)和羧基(-COOH)存在。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 500

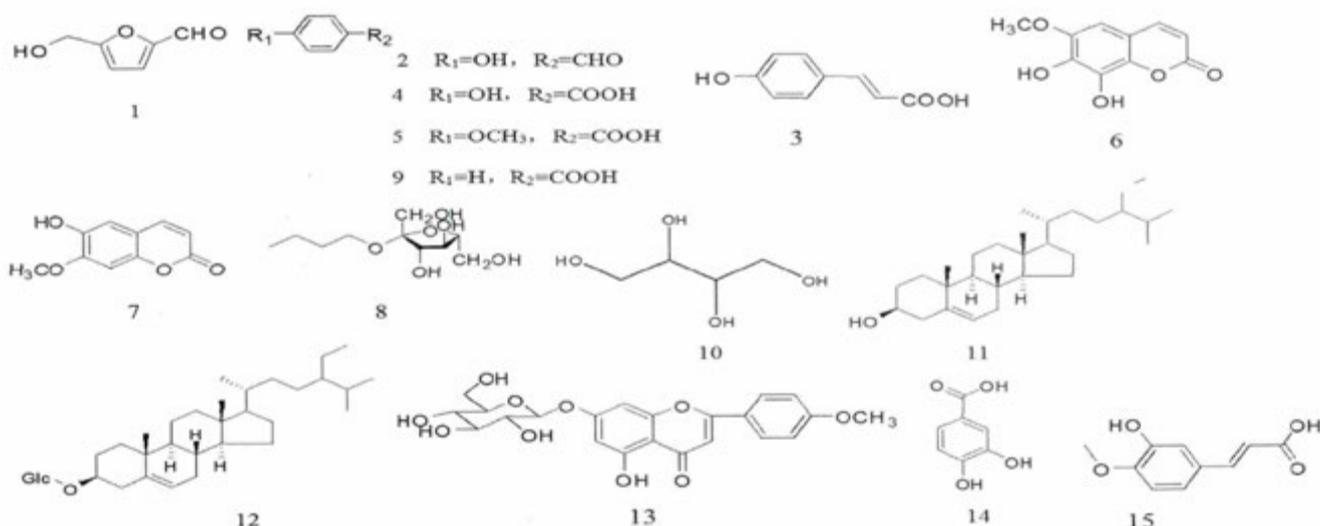


图 1 化合物 1 ~ 15 结构式

Fig 1 Structure of compound 1 - 15

MHz):  $\delta$  H 7.78 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-2, 6), 6.72 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-3, 5) 为不同基团对位取代后剩余的苯环质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) 给出 5 个碳信号,  $\delta$  C 170.1, 163.4 分别为连氧芳基碳信号和羰基碳信号;  $\delta$  C 116.0, 133.0 2 个碳信号强度各相当于 2 个碳, 说明可能为对称结构, 进一步证实为苯环对位二取代。以上数据与文献<sup>[6]</sup>对照一致, 故鉴定该化合物为对羟基苯甲酸 (4-hydroxybenzoic acid)。

化合物 5: 白色针晶 ( $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ ), mp: 184 ~ 185。溴酚蓝显色反应呈阳性, 证明有羧基 (-COOH) 存在。EI-MS 显示其分子离子峰  $m/z$  为 152,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  H 6.93 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 8.05 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 为 1, 4-二取代苯环氢信号。3.88 (3H, s) 为甲氧基氢信号。 $^1\text{H-NMR}$  数据与文献<sup>[7]</sup>对照基本一致, 故鉴定该化合物为 4-甲氧基苯甲酸 (4-methoxybenzoic acid)。

化合物 6: 无色针状结晶 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), mp: 235 ~ 237,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz) 中  $\delta$  H 7.84 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-4), 6.18 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-3), 是香豆素 3, 4 位氢的耦合信号, 3.88 (3H, s), 为甲氧基上的氢信号, 6.79 (1H, s, H-5)。但由于其在紫外灯下无荧光, 又无其他的氢信号, 猜测 8 位氢被酚羟基 (-OH) 取代。以上波谱数据与文献报道<sup>[8]</sup>一致, 故鉴定该化合物为白蜡树内酯 (7, 8-dihydroxy-6-methoxycoumarin)。

化合物 7: 淡黄色针晶 ( $\text{CDCl}_3$ ), mp: 204 ~ 205。TLC 紫外灯 (254 nm) 下显亮蓝色荧光, 碘蒸气显色为黄色。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  H 7.10 (1H, s, H-5), 6.76 (1H, s, H-8) 是苯环上的孤立氢信号,  $\delta$  H 6.20 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-3) 和 7.84 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-4) 是典型的香豆素 3, 4 位氢偶合信号,  $\delta$  H 3.90 (3H, s, -CH<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C-NMR}$  (MeOD, 125 MHz):  $\delta$  56.0 (-OCH<sub>3</sub>), 160.7 (C-2), 111.7 (C-3), 44.4 (C-4), 109.6 (C-5), 149.5 (C-6), 151.1 (C-7), 102.7 (C-8), 145.3 (C-9), 110.5 (C-10)。以上波谱数据和文献<sup>[9]</sup>报道基本一致, 并经过与标准品共薄层, 在石油醚-乙酸乙酯 = 1 : 1、

石油醚-丙酮 = 1 : 1、氯仿-甲醇 = 20 : 1 3 种溶剂系统下的  $R_f$  值一致, 故鉴定该化合物为东莨菪素 (scopoletin)。

化合物 8: 无色针状结晶 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), mp: 149 ~ 150。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  H 4.26 (1H, d,  $J = 6.24$  Hz) 为糖上端基氢信号, 由耦合常数确定为  $\beta$  构型, 3.38 (2H, m, H-1), 1.45 (2H, m, H-2), 0.89 (3H, t,  $J = 7.3$  Hz, H-4) 为正丁基上各碳上的氢信号。 $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 125 MHz):  $\delta$  59.42 (C-1) 为正丁基上的连氧碳信号, 31.87 (C-2), 19.01 (C-3), 13.88 (C-4), 为丁基上其他各碳信号, 62.09 (C-1'), 100.09 (C-2'), 68.98 (C-3'), 69.18 (C-4'), 69.35 (C-5'), 63.83 (C-6'), 为果糖上各碳信号。以上波谱数据与文献报道<sup>[9]</sup>基本一致, 故鉴定该化合物为正丁基- $\beta$ -D-呋喃果糖苷 (*n*-butyl- $\beta$ -D-fructopyranoside)。

化合物 9: 白色片状结晶 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), mp: 247 ~ 249。 $^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 400 MHz) 中  $\delta$  H 7.50 (2H, m, 3, 5-H), 7.64 (1H, m, 4-H), 8.14 (2H, m, 2, 6-H) 为苯环上一取代氢信号, 因无其他氢信号, 故推断有活泼氢。 $^{13}\text{C-NMR}$  (DMCO, 125 MHz):  $\delta$  128.5 (C-3, 5), 129.31 (C-1), 130.20 (C-2, 6), 133.82 (C-4), 为苯环上碳信号, 172.10 为羧基 (-COOH) 碳信号。经与标准品共薄层, 在石油醚-乙酸乙酯 = 1 : 1、石油醚-丙酮 = 1 : 1、氯仿-甲醇 = 20 : 1 3 种溶剂系统下的  $R_f$  值一致, 故鉴定该化合物为苯甲酸 (benzoic acid)。

化合物 10: 无色结晶 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), mp: > 300。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 500 MHz):  $\delta$  H 3.76 (2H, m, 2CH), 3.64 (4H, m, 2CH<sub>2</sub>) 均为连氧碳上的氢信号。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 125 MHz): 只有 2 个碳信号  $\delta$  C 为 63.42 和 72.87, 由此推测其可能为对称结构。以上波谱数据与文献报道<sup>[10]</sup>基本一致, 故鉴定该化合物为赤藓醇 (erythritol)。

化合物 11: 白色针晶 ( $\text{CHCl}_3$ ), mp: 146 ~ 147。Liebermann-Burchard 反应显绿色, 其为甾体类化合物特征。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  H 3.52 (1H, m) 为连氧碳上的氢信号; 5.39 (1H, t,  $J = 2.5$  Hz) 为烯氢信号; 0.67 ~ 1.00 (各 3H, m) 为 6 个 CH<sub>3</sub> 信号。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  C 72.3 推测为连氧碳,

$\delta$  C 141.7, 122.1 推测为烯碳, 其余信号均为  $sp^3$  杂化碳信号, 其数据如下所示:  $\delta$  C 36.5 (C-1), 29.7 (C-2), 72.3 (C-3), 45.8 (C-4), 141.7 (C-5), 122.1 (C-6), 31.6 (C-7), 31.9 (C-8, C-20), 50.1 (C-9), 36.1 (C-10), 28.3 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14), 26.0 (C-15), 29.1 (C-16), 56.0 (C-17), 11.8 (C-18), 19.8 (C-19), 19.4 (C-21), 33.9 (C-22), 24.3 (C-23), 37.2 (C-24), 19.0 (C-25), 12.0 (C-26), 23.0 (C-27), 21.1 (C-28), 18.8 (C-29)。以上数据与文献报道<sup>[11]</sup>基本一致, 经与标准品共薄层, 在石油醚-乙酸乙酯 = 1 : 1、石油醚-丙酮 = 1 : 1、氯仿 : 甲醇 = 30 : 1 3 种溶剂系统下的  $R_f$  值一致, 故鉴定化合物 11 为  $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol)。

化合物 12 : 白色粉末 ( $C_5H_9N$ ), mp : > 300。Liebermann-Burchard 反应及 Molish 反应均显阳性, 推测为甾体或三萜皂苷类化合物。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $C_5D_5N$ ) :  $\delta$  H 0.67 ~ 1.02 说明有 6 个甲基氢信号,  $\delta$  5.34 (1H, m) 推测为烯氢信号; <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz,  $C_5D_5N$ ) :  $\delta$  C 63.1, 72.7, 74.2, 76.3, 77.4, 103.4 为葡萄糖基信号, 推断该化合物为甾体葡萄糖苷。氢谱数据如下:  $\delta$  H 3.94 ~ 4.00 (3H, m, H-3, 2', 5'), 5.36 (1H, m, H-6), 4.43 (1H, dd,  $J = 11.7, 5.2$  Hz, H-6'), 4.45 (1H, dd,  $J = 11.4, 2.0$  Hz, H-6'), 4.07 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz, H-2'), 2.49 (1H, t,  $J = 11.6$  Hz, H-4 $\beta$ ), 1.78, 2.12 (2H, m, 2-CH<sub>2</sub>), 2.74 (1H, dd,  $J = 12.8, 2.4$  Hz, H-4 $\alpha$ ), 0.83 ~ 1.00 (各 3H, 5  $\times$  CH<sub>3</sub>), 0.67 (3H, s)。碳谱数据如下: 36.9 (C-1), 30.2 (C-2), 77.9 (C-3), 46.0 (C-4), 139.6 (C-5), 120.9 (C-6), 32.0 (C-7), 32.1 (C-8), 50.2 (C-9), 36.3 (C-10), 28.5 (C-11), 39.9 (C-12), 42.4 (C-13), 56.7 (C-14), 26.4 (C-15), 29.5 (C-16), 56.2 (C-17), 12.0 (C-18), 20.0 (C-19), 32.1 (C-20), 19.4 (C-21), 24.5 (C-23), 37.4 (C-24), 19.2 (C-25), 12.2 (C-26), 104.2 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.3 (C-5'), 62.7 (C-6'), 23.4 (C-27), 21.3 (C-28), 19.0 (C-29)。以上波谱数据与文献报道<sup>[9]</sup>基本一致, 经与胡萝卜苷标准品共薄层, 在氯仿 / 甲醇; 氯仿 / 丙酮; 石油醚 / 乙酸乙酯 3 种溶剂系统下  $R_f$  值一致, 故鉴定化合物 12 为胡萝卜苷 (daucosterol)。

化合物 13 : 浅黄色粉末 ( $CH_3OH$ ), 紫外 254 nm 处有暗斑, 三氯化铁反应呈阳性, 证明有酚羟基 (-OH) 存在; Molish 反应阳性, 证明有糖基存在。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz) :  $\delta$  12.93 (1H, s), 8.07 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.14 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.98 (1H, s), 6.87 (1H, s), 6.46 (1H, s) 推测该化合物为 5, 7, 4' 三氧取代的黄酮类化合物, 结合氢谱高场区信号, 推测 7 位与  $\beta$  型葡萄糖成苷,  $\delta$  3.87 (3H, s), 推测为甲氧基氢信号,  $\delta$  5.07 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1")。以上数据与文献报道<sup>[12]</sup>基本一致, 故鉴定该化合物 13 为刺槐素-7-O- $\beta$ -葡萄糖苷 (acacetin-7-O- $\beta$ -glucopyranoside)。

化合物 14 : 无色针状结晶 ( $CH_3OH$ ), 紫外 254 nm 处有暗斑, 5% 硫酸乙醇显褐色, 三氯化铁和溴酚蓝反应呈阳性, 证明有酚羟基 (-OH) 和羧基 (-COOH) 存在, <sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz) :  $\delta$  7.33 (1H, s), 7.28

(1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.78 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz) 推测结构中含有三取代的苯环,  $\delta$  9.46 (2H, brs) 推测为 2 个酚羟基信号,  $\delta$  12.16 (1H, brs) 推测为羧基氢信号, 经与标准品对照, 在石油醚-乙酸乙酯 = 1 : 1、石油醚-丙酮 = 1 : 1、氯仿-甲醇 = 30 : 1 3 种溶剂系统下的  $R_f$  值一致, 故鉴定化合物 14 为 3, 4-二羟基苯甲酸 (3, 4-dihydroxy benzoic acid)。

化合物 15 : 白色针状结晶 ( $CH_3OH$ ), 紫外 254 nm 处有暗斑, 5% 硫酸乙醇显褐色。三氯化铁和溴酚蓝反应呈阳性, 证明有酚羟基 (-OH) 和羧基 (-COOH) 存在, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  12.20 (1H, brs) 为羧基氢信号, 9.18 (1H, s) 为酚羟基氢信号, 7.45 (1H, d,  $J = 15.5$  Hz), 6.24 (1H, d,  $J = 15.5$  Hz) 为一组反式双键上的氢信号, 7.08 (2H, m), 6.94 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz) 为一组 ABX 偶合氢信号, 3.80 (3H, s) 为一个甲氧基氢信号, 经与标准品对照, 鉴定化合物 15 为 4-甲氧基咖啡酸 (4-methoxy caffeic acid)。

### 3 结论

通过采用多种色谱技术对狭叶荨麻地上部分 95% 乙醇提取物化学成分进行了深入研究, 从其乙酸乙酯萃取物及正丁醇萃取物中分离得到 15 个单体化合物, 其中化合物 13、15 为首次从荨麻属植物中分离得到, 化合物 2、4、14 为首次从狭叶荨麻中分离得到, 为该种植物的药理活性研究奠定了良好的物质基础。

### 参考文献

- [1] 李蓉, 秦民坚, 余国奠. 荨麻属药用植物研究概况及其开发价值 [J]. 中国野生植物资源, 2002, 21 (1) : 24-26.
- [2] 王亚丽, 秦民坚, 戴岳, 等. 狭叶荨麻根、茎、叶的抗炎镇痛作用 [J]. 现代中药研究与实践, 2005, 19 (3) : 42-46.
- [3] 孟大利, 李锐, 熊印华, 等. 中药牛膝中化学成分的研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2002, 19 (1) : 27-30.
- [4] 邹峥嵘, 易杨华, 姚新生, 等. 海地瓜化学成分研究 [J]. 中国天然产物, 2004, 2 (6) : 348-350.
- [5] 刘明生, 何泉泉, 靳德军, 等. 海南裂叶山龙眼的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2005, 40 (12) : 893-894.
- [6] 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.
- [7] 南海函, 张德, 吴军. 许树化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36 (4) : 492-494.
- [8] Parthasarathy MR, Saradhi KP. A coumarino-lignan from *Jatropha glandulifera* [J]. Phytochemistry, 1984, 23 (4) : 867-869.
- [9] Akiyo S, Maksut CK, Takashi M. Hydroxybenzoic acids from *Boreava orientalis* [J]. Phytochemistry, 1995, 40 (1) : 257-261.
- [10] 王瑞, 马立斌. 掌叶半夏的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1997, (7) : 421-423.
- [11] 王奇志, 梁敬钰. 吴茱萸化学成分研究 [J]. 药学学报, 2004, 39 (8) : 605-608.
- [12] 张现涛, 殷志琦, 叶文才, 等. 梓木草的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2005, 3 (6) : 357-358.

(收稿日期: 2015-07-06; 修回日期: 2015-09-15)