

# 叶下珠化学成分的研究<sup>△</sup>

江西中医学院(南昌330006)

万振光\*

江西省药品检验所

周国平

第二军医大学

易扬华

**摘要** 从大戟科植物叶下珠 *Phyllanthus urinaria* L. 全草中分离出6个单体化合物, 经化学和光谱鉴定为: 鞣花酸(ellagic acid, I)、3, 3', 4-三甲氧基鞣花酸(3, 3', 4-tri-omethyl ellagic acid, II)、丁二酸(III)、阿魏酸(IV)、胡萝卜甙(V)和没食子酸(VI)。

其中I、II、IV及V为首次从该植物中分得。

**关键词** 叶下珠 有机酸 抗菌 消炎

叶下珠 *Phyllanthus urinaria* L. 别名珍珠草、夜合草、叶下珍珠, 系大戟科叶下珠属植物, 为一年生草本, 一般全草入药。我国民间主要用来治疗小儿疳积、黄疸、肝炎、肠炎、痢疾、肾炎水肿、蛇咬伤等症<sup>[1,2]</sup>。

由于在同属多种植物中经过化学分离, 发现了生物碱, 黄酮, 木脂素, 鞣质, 有机酸, 萜类, 甾体, 酯甙类等化学成分, 并且筛选出了具有抗肿瘤, 治疗肝炎, 抗菌消炎, 兴奋中枢神经系统等药理作用的活性成分。但叶下珠目前尚未见系统的化学分离和药理研究报道。我们对江西产叶下珠进行了化学和药理研究, 分离到鞣花酸、丁二酸、阿魏酸, 3, 3', 4-三甲氧基鞣花酸、胡萝卜甙, 没食子酸以及一个甾醇的混合物, 其中丁二酸, 阿魏酸, 3, 3', 4-三甲氧基鞣花酸, 胡萝卜甙为首次从该种植物中分离得到。

## 1 仪器和材料

熔点用Boetius phmk 05显微熔点测定仪, 均未校正。红外光谱用Hitachi270-50型和perkin Elmer 577型测定, KBr压片。紫外光谱用Specord uv vis测定。质谱用JMS-D300型测定。<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C-NMR用Bruker MSL-300型测定。柱层析所用硅胶为上海五四化学试剂厂出品(120~140目), 薄层层析用硅胶H和硅胶G为青岛海洋化工厂出品(颗粒度10-40 $\mu$ )。

## 2 提取和分离

将叶下珠全草晒干、剪碎, 80%乙醇渗漉2次, 渗漉液浓缩至稠浸膏, 热水稀释, 除渣后依次用石油醚、乙醚、乙酸乙酯萃取, 得相应各部分。

2.1 乙醚部分的分离: 回收乙醚提取液至小体积, 放置至有黄色粉末物质析出后过滤, 将黄色粉末状物质用95%乙醇重结晶, 得淡黄色结晶性粉末, 再用吡啶重结晶, 得淡黄色针状结晶, 为化合物I。

母液浓缩后上硅胶柱, 用石油醚、氯仿、甲醇梯度洗脱。其中: 第120~122份洗脱液(氯仿洗脱部分), 经吡啶重结晶, 得黄色针状结晶, 为化合物II。第132份洗脱液[氯仿-甲醇(9:1)洗脱部分]经反复柱层析, 得白色粉末状物质, 为化合物V。第136份洗脱液[氯仿-甲醇(9:1)洗脱部分], 再上硅胶柱同法洗脱, 氯仿、丙酮混合液重结晶, 得淡黄色片状结晶, 为化合物IV。第141份洗脱液[氯仿-甲醇(9:1)洗脱部分], 再上硅胶柱同法洗脱, 丙酮重结晶, 得白色棱柱状结晶, 为化合物III。

\*Address: Wan Zhenxian, Jiangxi College of Traditional Chinese Medicine, Nanchang

<sup>△</sup>国家自然科学基金资助项目

2.2 乙酸乙酯部分的分离：将乙酸乙酯提取液浓缩上硅胶柱，氯仿-甲醇(9:2)洗脱，第15~18份洗脱液[氯仿-甲醇(9:1)洗脱部分]，再上硅胶柱，氯仿-乙酸乙酯(1:1)洗脱液，丙酮重结晶，得白色针状结晶，为化合物Ⅶ。

### 3 鉴定

化合物 I：淡黄色针状结晶(吡啶)，熔点 $>300^{\circ}\text{C}$ ，不溶于水、苯、乙醚、氯仿，微溶于乙醇，可溶于热吡啶和碱性水溶液。与 $\text{FeCl}_3$ 乙醇液反应呈兰色。遇氢氧化钠呈橙黄色并溶解，但遇酸又析出沉淀，说明该化合物含有酚羟基和内酯结构。 $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ ：3470(羟基)，3150, 1720(六元内酯环)，1615, 1500(芳香环)，1400。根据理化性质和红外光谱，以及标准光谱<sup>[2]</sup>与王明时<sup>[3]</sup>从该种植物中分得的鞣花酸完全一致。

化合物 II：淡黄色针状结晶(吡啶)， $\text{mp} 284\sim 286^{\circ}\text{C}$ ，不溶于水，苯，乙醚，氯仿，丙酮，微溶于乙醇，甲醇，可溶于热吡啶和三氟乙酸，溶于碱性水溶液，与 $\text{FeCl}_3$ 乙醇液呈阳性反应，遇 $\text{NaOH}$ 水溶液呈橙色并溶解，但遇酸又析出，说明含酚羟基和内酯结构。元素分析： $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_8$ ，计算值(%)：C59.30 H3.50；实验值(%)：C59.86, H3.54。 $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ ：3420(羟基)，1754, 1734(六元内酯环)，1610, 1590, 1500(芳香环)，1113, 1098(六元内酯环)。 $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} \text{nm}$ ：246, 360, 374； $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOH}} \text{nm}$ ：250, 318, 414。 $\text{MSm/z}$ ：344( $\text{M}^+$ , 100)，329(4)，317(3)，301(8)，299(3)，297(3)，286(13)，273(5)，269(4)，258(3)，230(4)，172(7)，103(6)，87(3)。 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$ ) $\delta$ ：4.10(3H, s)，4.30(1H, s)，4.45(3H, s)，7.83(1H, s)，7.87(1H, s)。 $^{13}\text{CNMR}\delta$ ：57.01( $\text{C}_4\text{-OMe}$ )，62.31( $\text{C}_5\text{-OMe}$ )，62.31( $\text{C}_3'\text{-OMe}$ )，108.82( $\text{C}_5$ )，108.82( $\text{C}_6'$ )，111.96( $\text{C}_4$ )，111.48( $\text{C}_4'$ )，112.76( $\text{C}_2$ )，112.76( $\text{C}_3'$ )，113.47( $\text{C}_6$ )，114.50( $\text{C}_6'$ )，138.71( $\text{C}_1$ )，139.96( $\text{C}_1'$ )，140.36( $\text{C}_2$ )，142.70( $\text{C}_2'$ )，150.66( $-\text{C}=\text{O}$ )，134.40( $-\text{C}=\text{O}$ )。

由理化性质和紫外光谱可知该化合物为鞣花酸类化合物。紫外光谱加碱后红移，说明有酚羟基存在。这也可以从化学反应得到证实。红外光谱显示了羟基和内酯环。核磁显示了2个芳香H、3个甲氧基。根据2个H的 $\delta$ 值7.83, 7.87较一般芳H位于低场，说明2个芳H位于羧基的邻位，即5和5'位。因此该化合物可能为(图)结构中的一种。

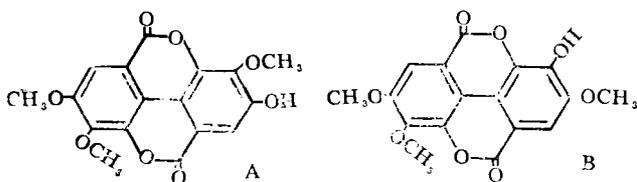


图 化合物 I 可能的2种结构

通过NOE差谱可知，3个甲氧基仅有一个甲氧基对芳H产生NOE增益，因此只有A产生上述效果，故化合物为3, 3', 4-三甲氧基鞣花酸。

化合物 III：棱柱状结晶(丙酮)， $\text{mp} 180\sim 183^{\circ}\text{C}$ ，IR光谱经与红外标准图谱<sup>[2]</sup>对照基本相符，与丁二酸对照品混合熔点不下降，TLC与对照品 $R_f$ 值一致，故鉴定为丁二酸。

化合物 IV：片状结晶(丙酮)， $\text{mp} 164\sim 166^{\circ}\text{C}$ ，IR、MS光谱与阿魏酸的标准图谱基本一致，与对照品混合熔点不下降，TLC与对照品 $R_f$ 值一致，故鉴定为阿魏酸。

化合物 V：白色粉末状物质， $\text{mp} 282\sim 284^{\circ}\text{C}$ ，Molish反应阳性，L-B反应阳性，酸水  
(下转第492页)

综上所述,近年来我国对冬虫夏草的资源,生物学特性、生理活性物质、药理作用、临床应用、人工培养等的研究,各方面都进行了许多工作,特别是新资源、无性型、工业深层发酵培养等取得了关键性的突破。但仍有很多问题尚未能解决,如已发现的一些新种未作种属鉴定;无性型和有性型的对应关系尚未明确;人工培养菌丝体的生理、生态因子有待进一步探讨;虫草属的某些种是否可代替虫草应用于临床,需进行化学成分和药理、毒理比较,以提供有力的科学依据。

### 参 考 文 献

- 1 梁佩琼,等.食用菌,1988(4):2
- 2 李吉珍,等.中药材,1990(3):34
- 3 唐荣江,等.中草药,1985(11):9
- 4 雷 坚,等.中国中药杂志,1992(6):364
- 5 李泉森,等.中药材,1990(4):3
- 6 蒋佩琼,等.食用菌,1992(3):2
- 7 梁佩琼.微生物学杂志,1986(12):68
- 8 刘杰麟.贵州农业科学,1992(1):43
- 9 刘爱英,等.贵州农业科学,1991(2):5
- 10 李 黎,等.中国中药杂志,1993(2):80
- 11 陈传盈,等.中草药,1992(8):409
- 12 宋士良,等.食用菌,1988(6):10
- 13 肖永庆,等.中药通报,1983(2):32
- 14 焦彦朝,等.贵州农业科学,1990(3):53
- 15 徐文豪,等.中药通报,1988(4):226
- 16 梁宗琦,微生物学杂志,1988(10):62
- 17 李兆兰,真菌学报,1988,7(2):93
- 18 陈国卿,等.食用菌,1989(2):71
- 19 朱昌烈,等.中草药,1993(2):71
- 20 梅其炳,等.中国中药杂志,1989(10):40
- 21 杜德极,等.中药通报,1986(7):51
- 22 孙淑兰,等.中药通报,1987(2):53
- 23 陈燕平,等.中药通报,1983(5):33
- 24 匡彦德,等.上海免疫学杂志,1989(1):6
- 25 邓青青,等.中国中药杂志,1993(2):35
- 26 刘晓平,等.中药通报,1988(4):236
- 27 周学优,等.中药材,1988(6):27
- 28 陈道明,等.中药通报,1987(1):47
- 29 余 敏.中草药,1991(5):219
- 30 金爱华,等.中草药,1987(7):45
- 31 周良楣,等.中国中药杂志,1990(1):53
- 32 梁佩琼,等.食用菌,1987(4):3
- 33 林树钱,等.中药材,1987(1):44

(1994-01-17收稿)

(上接第456页)

解后,貳元的IR、MS与 $\beta$ -谷甾醇标准图谱一致[2,6]。TLC  $R_f$ 值一致。糖与标准D-葡萄糖比移值一致。从而推定化合物V为 $\beta$ -谷甾醇-D-葡萄糖。

化合物VI:白色针状结晶(丙酮),mp236~238°C,IR、MS与没食子酸的标准图谱一致[2,3],故鉴定VI为没食子酸。

### 参 考 文 献

- 1 《全国中草药汇编》编写组.全国中草药汇编.北京:人民卫生出版社,1975.263
- 2 江西药科学校.草药手册.1970.448
- 3 王明时.南京药学院学报,1979(2):16
- 4 林隆泽,等.化学学报,1977,37(3):207
- 5 Heller S R, et al. Hiline GWA EPA/NIH Mass Spectral Data Base. Vol 1. Washington US Government Printing office. 1978. 178
- 6 丛浦珠.质谱学在天然有机化学中的应用.北京:科学出版社,1987.754、755

(1993-01-03收稿)

# ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

## Studies on the Chemical Constituents of the Fresh Inflorescences of Desertliving Cistanche (*Cistanche deserticola*)

Tu Pengfei, He Yanping and Lou Zhicen

Four known compounds are isolated from the butanol fraction of the fresh inflorescences of *Cistanche deserticola* Ma (*Orobanchaceae*) for the first time. They are identified as 6-deoxycatalpol (I), liriiodendrin (II), 3-epiloganic acid (III) and galactitol (IV). These constituents are similar to the main constituents of the dried fleshy stem. It is suggested that the inflorescence may be exploited as a substitute for herb *C. deserticola* Ma.

(Original article on page 451)

## Studies on the Alkaloids of shezushishan (*Huperzia serrata*)

Yuan Shanqin, Feng Rui and Gu Guoming

Three alkaloids were isolated from *Huperzia serrata* (Thunb.) Trev. Their structure were identified as 8-deoxyserratinine (I), lycodine (II) and phlegmariurine B (III) by means of spectral analysis (UV, IR, NMR, MS). Compound II and III were isolated for the first time from this species.

(Original article on page 453)

## Studies on the Chemical Constituents of Common Leafy Flower (*Phyllanthus urinaria*)

Wan Zhenxian, Zhou Guoping and Yi Yanghua

Six compounds were isolated from the whole herb of *Phyllanthus urinaria* L. They were identified as ellagic acid (I), 3, 3', 4-tri-O-methylellagic acid (II), succinic acid (III), ferulic (IV),  $\beta$ -sitosterol-glucoside (V) and gallic acid (VI) by means of spectral analysis and chemical reaction. Compound II, III, IV, and V were isolated for the first time from this plant.

(Original article on page 455)

## Studies on the Quality Standard of Shenrongsanshen Medicinal Wine

Yang Guohong

Quality standard of Shenrongsanshen medicinal wine was discussed. A TLC method was used in the identification of the chemical constituents of some of the medicinal herbs used in the wine, such as, fruit of *Lycium chinense* Mill. fruit of *Psoralea corylifolia* L., rhizome of *Vladimiria souliei* (Franch.) Ling. A HPLC method was used in the determination of icariine. The average recovery was 99.87%, RSD=0.04% (n=5).

(Original article on page 457)

## High Performance Liquid Chromatographic Assay of Tetramethylpyrazine in "Fubidou Granule"

Jiang Zhirong