

叶下珠化学成分的研究

中山大学化学系(广州 510275) 李瑞声* 王三永 张维汉

摘要 从叶下珠 *Phyllanthus urinaria* L. 全草的乙醇浸泡浓缩物的正丁醇提取物中分离出10种结晶性化合物, 经波谱分析和化学方法鉴定出其中的6种成分: 正卅烷醇 (triacontanol, I), 豆甾醇(stigmasterol, II), 羽扇豆醇(lupo-20(29)-ene-3 β -ol, IV), 正三十二烷酸(dotriacontanoic acid, V), 丁二酸(succinic acid, VI), 豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖甙(stigmasterol-3-O- β -D-glucoside, VII), 其余4种成分正在鉴定中。

关键词 叶下珠 三萜 糖甙 分离 鉴定

叶下珠 *Phyllanthus urinaria* L. 为大戟科叶下珠属植物, 又名珍珠草、日开夜闭、叶后珠等, 是传统中草药, 有平肝清热, 利水解毒之功效, 多用于治疗传染性肝炎、肠炎、痢疾、肾炎水肿、小儿疳积、口疮头疮、无名肿毒等[1,2]。作者从叶下珠全草的乙醇热浸浓缩物的正丁醇提取物中分离出10种结晶性化合物, 经波谱分析及化学方法鉴定出其中6种成分: 正卅烷醇(I), 豆甾醇(II), 羽扇豆醇(IV), 正三十二烷酸(V), 丁二酸(VI), 豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖甙(VII), 其余4种成分正在鉴定中。化合物IV和VII的结构式见图。

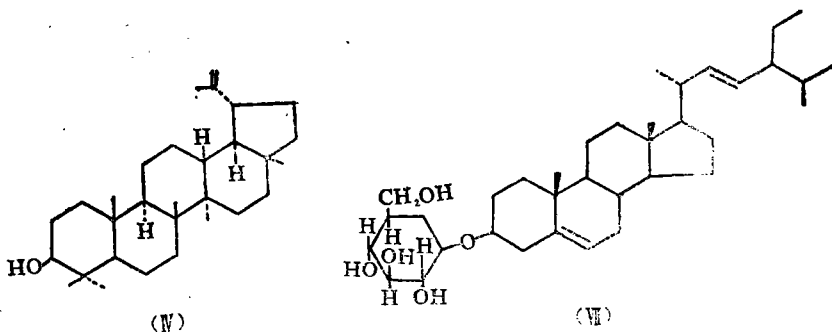


图 化合物IV和VII的化学结构式

1 仪器和试剂

国产显微熔点仪, NICOLET5D-FTIR红外光谱仪, 岛津UV-240紫外光谱仪, VG ZAB-HS型质谱仪, JEOL FX-90Q核磁共振仪, 柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产品(60~120目); 制备薄层层析用硅胶GF254板。

2 提取和分离

将来自广州地区的叶下珠全草2.5kg粗粉用工业酒精热提3次, 减压回收乙醇得500g粗提物。粗提物用正丁醇萃取4次, 减压蒸出正丁醇后得200g浸膏。浸膏用硅胶(60~120目)混匀, 装柱, 用石油醚-丙酮-乙醇溶剂系统梯度洗脱, 粗组分再经减压柱层析、制备薄层层析、重结晶等多次纯化, 得晶I 250mg、晶II 150mg, 晶III 100mg, 晶IV 30mg, 晶V 60mg, 晶VI 60mg, 晶VII 80mg, 晶VIII 60mg, 晶IX 50mg, 晶X 100mg。

*Address: Li Ruisheng, Department of Chemistry, Sun Yatsen University, Guangzhou

3 鉴定

晶 I：白色粉末状结晶，mp70~72℃ (CHCl₃)，IR_{v_{max}}^{KBr}cm⁻¹：1736 (C-C₂=^O₋)，721[(CH₂)₄,n≥4]，显示晶 I 为长链脂肪酸酯化合物，属植物蜡类成分。

晶 II：白色柱状晶体，mp80~81℃ (石油醚-二氯甲烷)，分子式C₃₀H₆₂O，IR、¹HNMR及EI-MS数据与文献报道的正卅烷醇相一致，则推定晶 II 为正卅烷醇。

晶 III：白色针状晶体，mp139~140℃ (CHCl₃)，IR、¹HNMR、MS数据与文献^[3]报道的豆甾醇相一致，故推定晶 III 为豆甾醇。

晶 IV：无色针状晶体，mp208~210℃ (CHCl₃)，分子式C₃₀H₅₀O，IR_{v_{max}}^{KBr}cm⁻¹：3436 (-OH)，3084，1641，887 (>C=CH₂)，1380 (-CH₃)；EIMS的主要碎片离子峰m/z (%)：426 (M⁺, 30)，411 (M-CH₃, 21)，393 (M-H₂O-CH₃, 17)，383 (M-C₃H₇, 37)，220 (26)，218 (43)，207 (15)，203 (20)，189 (64)，在低质量区还出现m/z 43和m/z 41的峰，从而提示该化合物为羽扇豆烷 (lupane)型三萜醇，具有异丙烯基侧链且在A/B环上有羟基^[4,5]。¹HNMR (CDCl₃) δppm：0.78，0.83，0.94，0.97，1.03，1.07 (各3H, s, 为6个角甲基)，1.68 (3H, s, C₃₀-CH₃)，3.25 (1H, m, C₃-α-H)，4.56，4.66 (各1H, br.s, C₂₆-H_a, H_b)。以上数据与羽扇豆醇的文献值^[6]相一致。故晶 IV 为羽扇豆醇。

晶 V：针状结晶，mp73~75℃ (苯)，分子式C₃₂H₆₄O₂，IR、¹HNMR和EI-MS数据与正三十二烷酸的文献值相一致，故晶 V 为正三十二烷酸。

晶 VI：无色片状结晶，mp184~186℃，分子式C₄H₆O₄，IR、¹HNMR和MS均与文献报道的丁二酸相一致，则 VI 为丁二酸。

晶 VII：白色粉末状结晶，mp 290~291℃，Liebermann-Burchard反应呈阳性，Molish反应呈阳性，推测晶 VII 为甾醇的甙类化合物。EIMS给出甙元的碎片离子峰m/z 412，¹³CNMR除甙元信号外，还可见有D-葡萄糖信号 (见表1)。晶 VII 用 7% 盐酸乙醇溶液水解得到的甙元用CHCl₃重结晶为针状晶体，mp137~139℃，IR、¹HNMR和MS与豆甾醇的文献值^[3]一致。将晶 VII 酸水解得到的糖部分别进行薄层层析和纸层析，其R_f值与标准的D-葡萄糖相同 [展开剂 (1)：正丁醇-醋酸-水 (4:1:5)，展开剂 (2)：正丁醇-吡啶-水 (6:4:3)，显色剂：苯胺-邻苯二甲酸的正丁醇溶液]，证明其糖为D-葡萄糖。D-葡萄糖的端基质子在δ=4.58ppm (1H) 处双峰的偶合常

表1 VII的¹³CNMR和DEPT数据 (在C₅D₅N中)

C位	δ	C位	δ	C位	δ	C位	δ
1	3.71 (t)	10	36.5 (t)	19	19.4 (q)	28	24.0 (t)
2	29.6 (t)	11	31.6 (t)	20	35.9 (d)	29	11.5 (q)
3	78.2 (a)	12	28.4 (t)	21	18.9 (q)	糖部分:	
4	38.8 (t)	13	42.0 (s)	22	138.0 (t)	1'	101.8 (d)
5	141.3 (s)	14	56.5 (d)	23	129.3 (t)	2'	74.3 (d)
6	121.3 (d)	15	24.0 (t)	24	45.8 (d)	3'	78.4 (d)
7	31.6 (t)	16	39.7 (t)	25	29.2 (d)	4'	71.0 (d)
8	31.9 (d)	17	56.5 (d)	26	18.6 (q)	5'	77.3 (d)
9	50.1 (d)	18	11.7 (q)	27	18.9 (q)	6'	62.0 (t)

表2 VII的¹HNMR数据 (在C₅D₅N中)

5.34(1H,br.s,C ₆ -H)	1.01(3H,s,C ₁₅ -CH ₃)
5.08(1H,m,C ₁₂ -H)	0.96(1H,d,C ₂₁ -CH ₃)
5.00(1H,m,C ₁₃ -H)	0.87(6H,d,C _{16,27} -CH ₃)
4.51(1H,d,J=7.0Hz,C _{1'} -H)	0.80(3H,t,C ₂ -CH ₃)
4.49~4.20(6H,m,葡萄糖质子)	0.68(3H,s,C ₁₃ -CH ₃)
4.00(1H,m,C ₃ -αH)	

(下转第235页)

基黄酮即山柰素一致。

化合物Ⅲ：金黄色片晶， $mp > 320^{\circ}\text{C}$ (MeOH)，HCl-Mg粉反应显粉红色， AlCl_3 荧光加强，Molish反应阴性，示为黄酮类化合物。元素分析实测值(%)：C 64.03，H 4.06。EI-MS m/z (%)：300 (M^+ , 100)，152 (A_1 , 8)，148 (B_2 , 18) 示B环上有-OH和-OCH₃取代，推测其分子式可能为 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。UV λ_{max} ：240，269，346 (MeO-H)；264，328，403 (NaOMe)，比甲醇中带I红移57nm，且强度不变，示B环上有4'-OH；262，274，296，390 (AlCl_3) 示有3,5-羟基或邻二酚羟基；259，276，294，353，386 (AlCl_3/HCl)，与 AlCl_3 中相比几乎无变化，排除了邻二酚羟基的存在。271，321，391 (NaOAc) 示有7-OH，268，394 (NaOAc/ H_3BO_3) 也证明无邻二酚羟基存在。其 ^1H 和 ^{13}C NMR数据见表1，2，与文献^[7]报道的5，7，4'-三羟基3'-甲氧基黄酮(柯伊利素)的NMR数据一致，故化合物Ⅲ鉴定为柯伊利素。

化合物Ⅳ：黄色针晶， $mp > 320^{\circ}\text{C}$ (MeOH)，HCl-Mg粉和 AlCl_3 反应阳性，证明是黄酮类化合物，元素分析与MS数据推测分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8$ ，UV诊断试剂证明为5，7，3'，4'-四羟基取代，其 ^1H 和 ^{13}C NMR与5，7，3'，4'-四羟基黄酮即木犀草素的文献值^[7,8]一致，故化合物Ⅳ鉴定为木犀草素。

化合物Ⅴ：黄色针晶， $mp\ 304\sim 306^{\circ}\text{C}$ (MeOH)，其化学性质和 ^1H 和 ^{13}C NMR、MS、IR及UV各种诊断试剂下的波谱数据均与文献^[9]报道的3，5，7，4'-四羟基3'-甲氧基黄酮即异鼠李素一致，故化合物Ⅴ鉴定为异鼠李素。

致谢：原植物由河南师大生物系张名哲教授鉴定；IR谱由河南师大测试中心汤俊明同志测定； ^1H 和 ^{13}C NMR由化工部感光材料科技开发中心李文测定；MS由辽宁省分析测试中心质谱室测定。

参 考 文 献

- 1 Antt A. Weeds Weed Control, 1983, 24(1): 343
- 2 渠桂荣, 等. 中国中药杂志, 1993, 18(2): 101
- 3 渠桂荣, 等. 中草药, 1992, 23(8): 412
- 4 中科院上海药物研究所. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学技术出版社, 1981.
- 5 Reed R I, et al. J Chem Soc (C), 1963, 5945
- 6 谭鸣鸿, 等. 中草药, 1990, 21(8): 6
- 7 于德泉, 等. 分析化学手册. 第五分册. 1989. 212、735、738、758
- 8 陈 杰, 等. 中草药, 1987, 18(2): 7
- 9 陈 燕, 等. 中草药, 1990, 21(2): 2

(1993-07-17收稿)

(上接第232页)

数 $J = 7.0\text{Hz}$ ，表明 β -甙键的存在^[7]。故推定Ⅶ的结构为豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖甙。 ^{13}C NMR、 ^1H NMR数据见表1、表2。

参 考 文 献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上海: 上海人民出版社, 1977. 1496
- 2 CA 1975, 83: 11087s
- 3 Rubinstein I, et al. Phytochem, 1976, 15: 195
- 4 Ogunkoga L, et al. Phytochem, 1981, 20: 125
- 5 Budzikiewicz H, et al. J Amer Chem Soc, 1963, 85: 3663
- 6 Razdan T K, et al. Phytochem, 1988, 27: 1890
- 7 徐文豪. 药学学报, 1987(11): 869

(1993-08-01收稿)

ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

Analysis of Oleanolic Acid with Laser Raman Spectroscopy

Wu Lianzhong, Ke Chuizhong, et al

Raman bands of oleanolic acid were measured with laser Raman spectroscopy, and compared with that obtained from IR spectroscopy. It was found that the corresponding characteristic bands of oleanolic acid can be identified in both spectroscopy.

(Original article on page 227)

Studies on the Alkaloids of Longtouwutou (*Aconitum longtounens*)

Chen Jianwen, Luo Shide

Four diterpenoid alkaloids were isolated from *Aconitum longtounens* T. L. Ming grown in Lijiang of Yunnan Province, for the first time. They were identified as foeseaconitine, chas-maconitine, desolone and descosine by physical constants and spectral data.

(Original article on page 228)

Studies on the Chemical Components of Common Leafy Flower

(*Phyllanthus urinaria*)

Li Ruisheng, Wang Sanyong, Zhang Weihua

10 crystalline compounds have been isolated from *Phyllanthus urinaria* Linn., Collected from Guangzhou. They were identified as triacontanol (II), stigmasterol (III), lup-20 (29)-ene-3 β -ol (IV), dotriacontanoic acid (V), succinic acid (VI) and β -stigmasterol-3-O- β -D-glucoside (VII). Their structures were elucidated on the basis of spectral data of IR MS, ^1H and ^{13}C NMR and other chemical methods. The other four are pending further identification.

(Original article on page 231)

Studies on the Preparation of Machixian Oral Liquid

Zhou Jing, Tian Guijie, Fu Jingwei, et al

Machixian Oral liquid was made from *Portulaca oleracea* L. Pharmacologic studies proved that it can obviously inhibit blood platelet aggregation and showed hypolipemia activity. A comprehensive investigation of the preparation was studied and a practical quality control was devised to ensure its therapeutic effect.

(Original article on page 239)

Determination of Tween-80 CMC in Chinese Herbal Medicine Injections by Ultraviolet Spectrophotometry

Chen Zhenjiang, Jiang Yue, Ye Wenzhen

Ultraviolet spectrophotometry was used to determine Tween-80 critical micell concentration (CMC) in different Chinese herbal medicine injections. Studies on the concentration of iodine solution and wavelength suitable for the determination were carried out. This method is quick and accurate and can be used for the quality control of such preparation.

(Original article on page 242)