

叶下珠化学成分的研究[△](Ⅱ)

江西中医学院(南昌 330006) 万振先*
南昌市药检所 喻庆禄
第二军医大学 易杨华

摘 要 从叶下珠 *phyllanthus urinaria* 全草中分离出 11 个结晶,除原报道的鞣花酸、没食子酸、 β -谷甾醇和胡萝卜甙外,还有短叶苏木酚(brevifolin, VI)、槲皮素(quercetin, IV)、芸香甙(rutin, VII)等。其中短叶苏木酚为首次从该属植物中分得。
关键词 叶下珠 短叶苏木酚

叶下珠 *phyllanthus urinaria* L. 是传统的中草药,有平肝清热,利水解毒之功效。我们在原工作基础上进一步进行分离,得到 11 个结晶,鉴定了其中 7 个,在原已报道^[1]的鞣花酸、没食子酸、 β -谷甾醇和胡萝卜甙外,还有短叶苏木酚(brevifolin, VI)、槲皮素(quercetin, IV)和芸香甙(rutin, VII)。其中短叶苏木酚为首次从该属植物中分得,其¹³C-NMR 数据亦为首次报道。

晶 VI: 黄色针状结晶(甲醇), mp > 330℃, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 278, 350, 364 与文献报道^[2]的短叶苏木酚酸甲酯基本一致。IR (KBr) cm⁻¹: 3370, 3180(OH), 1720, 1680(C=O), 1625(C=C)及 1600, 1502(芳环)的吸收,晶 VI 比短叶苏木酚酸甲酯少一个羰基(1736cm⁻¹)的吸收。晶 VI 的¹³C-Dept 谱示有 12 个碳,其中 1 个 CH₂, 2 个 CH₂。比较 2 者的¹³C-NMR 谱,晶 VI 比短叶苏木酚酸甲酯少一个羰基碳和一个甲氧基碳的信号。¹H-NMR 谱,晶 VI 的芳氧信号(7.26)和酚羟基信号(9.90~10.10 br)均与短叶苏木酚酸甲酯基本一致。比较 2 者的质谱,短叶苏木酚的分子离子峰 M⁺(248)比短叶苏木酚酸甲酯的分子离子峰 M⁺(306)少一个-COOCH₃基团的质量数,根据以上推断并与文献^[3,4]报道的短叶苏木酚的 UV、IR、¹H-NMR、EI-MS 数

据对照,鉴定晶 VI 为短叶苏木酚,并通过与短叶苏木酚酸甲酯的¹³C-NMR 谱比较,对短叶苏木酚的¹³C-NMR 进行了归属(见表 1)。晶 VI 的化学结构式见图 1。

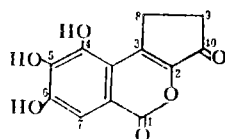


图 1 晶 VI 的化学结构式

表 1 短叶苏木酚的¹³C-NMR 光谱
数据(ppm, 300 MHz, DMSO-d₆)

C 位	短叶苏木酚	短叶苏木酚酸甲酯
1	160.522	160.240
2	145.027	145.951
3	139.938	138.525
3 a	115.510	115.106
4	144.092	143.709
5	149.152	149.775
6	141.398	140.448
7	107.964	108.227
7 a	113.299	113.121
8	23.819	40.726
9	32.997	37.087
10	105.523	193.144
C=O		172.832
OCH ₃		52.181

1 仪器和试剂

Boetius phmk 05 显微熔点测定仪,温度未校正;Hitachi 270-50 型红外谱仪;UV-300

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

△ 国家自然科学基金资助项目

型紫外谱仪;Finigin MAT-95 型质谱仪;Brucker MSL-300 型核磁共振仪;柱层析和薄层层析用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。

2 提取与分离

叶下珠干燥全草 9.5 kg,用 85%乙醇回流,提取液浓缩至稠浸膏,适量热水稀释,依次用石油醚、乙醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,得到相应的各部分。取乙酸乙酯部分提取浓缩的浸膏 60 g 上硅胶柱,二氯甲烷-甲醇梯度洗脱,粗组分再经硅胶低压柱层析分离,得结晶Ⅳ(20 mg),晶Ⅴ(30 mg)和晶Ⅵ(60 mg)等。

3 鉴定

晶Ⅳ:黄色针状结晶(氯仿-甲醇),mp 314℃~316℃,易溶于甲醇、乙醇、乙酸乙酯等溶剂,不溶于石油醚、乙醚、水等,盐酸-镁粉反应呈粉红色,三氯化铁反应呈黄绿色,二氯氧锆反应桔黄色,加枸橼酸颜色不退。UVλ_{max}^{MeOH} nm: 255, 372; IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3400, 3300 (OH), 1662, 1620 (α, β-不饱和酮), 1520, 1510(芳环), 1450, 1320。EI-MS m/z: 302 (M⁺), 301, 286, 273, 153, 137, 128, 61, 57, 55, ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 12.48 (1 H, d), 10.79 (1 H, s), 9.61 (1 H, s), 9.36 (2 H, d), 7.66 (1 H, s, C₂-H), 7.54 (1 H, dd, J=2.0 Hz, 8.6 Hz, C₆-H), 6.88 (1 H, d, J=8.6 Hz, C₅-H), 6.40 (1 H, s, C₈-H), 6.18 (1 H, s, C₆-H)。以上数据与文献^[5]报道的槲皮素一致。将晶Ⅳ与槲皮素标准品共薄层,2 者 Rf 值一致。故鉴定晶Ⅳ为槲皮素。

晶Ⅴ:黄色针状结晶(甲醇),mp > 330℃,难溶于丙酮、氯仿、甲醇,可溶于二甲亚砜中,三氯化铁反应阳性,UVλ_{max}^{MeOH} nm:

278, 350, 364; IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3370, 3180 (OH), 1720, 1680 (C=O), 1625 (C=C), 1600, 1538, 1502 (芳环), EI-MS m/z: 248 (M⁺), 220 (M⁺-CO), 192 (M⁺-2CO), 164 (M⁺-3CO), 163, 150, 147, 118, 108, 107, 89, 77, ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 7.26 (1 H, s), 9.90~10.10 (br, OH), 3.16, 2.50 (各 2 H, t, 环戊烯酮环上-CH₂-CH₂), ¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ: 160.5 (C₁), 145.0 (C₂), 139.9 (C₃), 115.5 (C_{3a}), 144.0 (C₄), 149.1 (C₅), 141.4 (C₆), 108.0 (C₇), 113.3 (C_{7a}), 23.8 (C₈), 33.0 (C₉), 195.5 (C₁₀)。以上数据与文献报道的短叶苏木酚一致,鉴定晶Ⅴ为短叶苏木酚。

晶Ⅵ:黄色粒状结晶(甲醇-水),mp 190℃~192℃,盐酸-镁粉反应阳性,Molish 反应阳性,微溶于丙酮、乙酸乙酯、水,不溶于乙醚、氯仿,易溶易碱液。经 UV、IR、¹H-NMR 测定,并酸水解,其甙元红外光谱与槲皮素标准谱一致,甙元与标准品共 TLC Rf 值相同,水解母液中和后过滤、浓缩、纸层析所显示的 2 个糖的斑点分别与葡萄糖和鼠李糖的 Rf 值一致,通过以上分析,并与标准图谱及文献对照,鉴定晶Ⅵ为芸香甙。

致谢:上海第二军医大学药学院、上海药物所代测紫外、红外、核磁和质谱,江西医学院范崔生教授帮助药材标本鉴定。

参考文献

1 万振先,等.中草药,1994,25(9):955
2 姚庆强,等.药学报,1993,28(11):829
3 方乍甫,等.中草药,1993,24(5):230
4 郭佳生,等.药学报,1987,22:28
5 史清文,等.现代应用药学,1992,9(4):161
(1995-12-12 收稿
1996-05-21 修回)

Studies on the Chemical Constituents of Common Leafyflower (*Phyllanthus urinaria*)

Wan Zhenxian, Yu Qinglu, Yi Yanghua

Eleven compounds were isolated from the whole herb of *Phyllanthus urinaria* L.. On the basis of spectroscopic analysis (UV, IR, ¹H, ¹³CNMR, MS) and physico-chemical properties, seven of them were identified as β-sitosterol (I), ellagic acid (II), daucosterol (III), quercetin (IV), gallic acid (V), brevifolin (VI) and rutin (VII). Compound VI was isolated from *P. urinaria* for the first time.