

叶下珠化学成分研究

杨孟妮, 张 慧, 刘 娟, 李 洋, 李文婷, 夏厚林*

成都中医药大学 中药材标准化教育部重点实验室, 四川 成都 611137

摘要: 目的 研究叶下珠 *Phyllanthus urinaria* 全草的化学成分。方法 应用硅胶、Sephadex LH-20、RP₁₈、MCI-gel 柱色谱和半制备 HPLC 等色谱方法对叶下珠的乙醇提取物进行分离纯化; 根据理化性质和波谱学方法鉴定化合物的结构。结果 从叶下珠 95%乙醇提取物的石油醚和醋酸乙酯萃取部位中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为没食子酸 (1)、咖啡酸 (2)、没食子酸乙酯 (3)、没食子酸甲酯 (4)、4-乙氧基苯甲酸 (5)、邻苯二甲酸二异丁酯 (6)、邻苯二甲酸二丁酯 (7)、(4*R*,6*R*)-2,3-dihydromenisdaurilide (8)、(4*R*,6*S*)-2,3-dihydromenisdaurilide (9)、aquilegiolide (10)、menisdaurilide (11)、cassipourol (12)、(9*Z*,12*Z*)-nonadeca-9,12-dienoic acid (13)、亚油酸甲酯 (14)、豆甾醇 (15)、(8*R*,8'*S*,7*S*)-4'-(3''-methoxyrhamnopyranosyl)oxy-8'-hydroxy-3,3',4'-trimethoxy-8-hydroxymethyl-lign-7,9'-lactone (16)。结论 化合物 5~7、10、11、13、14 为首次从该植物中分离得到, 化合物 8、9、12、16 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 叶下珠; 咖啡酸; 没食子酸乙酯; 4-乙氧基苯甲酸; 邻苯二甲酸二异丁酯

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2016)20-3573-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.20.005

Study on chemical constituents from *Phyllanthus urinaria*

YANG Meng-ni, ZHANG Hui, LIU Juan, LI Yang, LI Wen-ting, XIA Hou-lin

Standardization Key Laboratory of Chinese Herbal Medicines, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Phyllanthus urinaria*. **Methods** Compounds were isolated and purified by the normal phase silica gel, Sephadex LH-20, MCI gel, RP-18, and semi-manufactured preparation HPLC method. Their structures were identified by the methods of ¹H-NMR and ¹³C-NMR combined with physicochemical property. **Results** Sixteen compounds were isolated from the petroleum ether and ethyl acetate fraction in 95% ethanol extract of *P. urinaria* and their structures were gallic acid (1), caffeic acid (2), ethyl gallate (3), methyl gallate (4), 4-ethoxybenzoic acid (5), diisobutyl phthalate (6), dibutyl phthalate (7), (4*R*,6*R*)-2,3-dihydromenisdaurilide (8), (4*R*,6*S*)-2,3-dihydromenisdaurilide (9), aquilegiolide (10), menisdaurilide (11), cassipourol (12), (9*Z*,12*Z*)-nonadeca-9,12-dienoic acid (13), methyl linoleate (14), stigmasterol (15), and (8*R*,8'*S*,7*S*)-4'-(3''-methoxyrhamnopyranosyl)oxy-8'-hydroxy-3,3',4'-trimethoxy-8-hydroxymethyl-lign-7,9'-lactone (16). **Conclusion** Compounds 5—7, 10, 11, 13, and 14 are isolated from this plant for the first time, and compounds 8, 9, 12, and 16 are first isolated from the plants in genus *Phyllanthus* L. for the first time.

Key words: *Phyllanthus urinaria* L.; caffeic acid; ethyl gallate; 4-ethoxybenzoic acid; diisobutyl phthalate

叶下珠为大戟科 (Euphorbiaceae) 叶下珠属 *Phyllanthus* L. 植物叶下珠 *Phyllanthus urinaria* L. 的干燥全草, 又名珍珠草、夜合草、阴阳草。药用部位是其干燥全草, 具有清肝明目、解毒消肿、消炎、止泻、利尿、利尿等功效, 常用于治疗腹泻下

痢、尿路感染、小儿疳积、肝炎、肾炎等疾病^[1]。主要含有鞣质类、黄酮类、木脂素类、有机酸类、萜类、甾体类、多酚类等化学成分。现代药理研究显示其具有抗乙型肝炎病毒、保肝作用、抗肿瘤作用、抗 HSV 病毒、影响凝血系统、镇痛作用、抗

收稿日期: 2016-05-11

基金项目: 成都中医药大学中药基础基地科研训练及科研能力提高项目; 国家基础科学人才培养基金 (J1310034)

作者简介: 杨孟妮 (1990—), 女, 四川泸州人, 硕士, 主要研究方向为中药化学成分与质量标准化研究。

Tel: 18382284425 E-mail: dbxdymn@foxmail.com

*通信作者 夏厚林 (1964—), 男, 四川成都人, 教授, 主要研究方向为中药质量标准及物质基础研究。Tel: 13568899011 E-mail: xhl64@163.com

菌作用等药理功效^[2-3],因而受到广泛的关注。本研究对叶下珠全草 95%乙醇提取物进行系统分离,从其石油醚和醋酸乙酯萃取部位得到 16 个化合物,分别鉴定为没食子酸(gallic acid, **1**)、咖啡酸(caffeic acid, **2**)、没食子酸乙酯(ethyl gallate, **3**)、没食子酸甲酯(methyl gallate, **4**)、4-乙氧基苯甲酸(4-ethoxybenzoic acid, **5**)、邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, **6**)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, **7**)、(4*R*,6*R*)-2,3-dihydromenisdaurilide(**8**)、(4*R*,6*S*)-2,3-dihydro-menisdaurilide(**9**)、aquilegiolide(**10**)、menisdaurilide(**11**)、cassipourol(**12**)、(9*Z*,12*Z*)-nonadeca-9,12-dienoic acid(**13**)、亚油酸甲酯(methyl linoleate, **14**)、豆甾醇(stigmasterol, **15**)、(8*R*,8'*S*,7*S*)-4'-(3''-methoxyrhamnopyranosyl)oxy-8'-hydroxy-3,3',4-trimethoxy-8-hydroxymethyl-lign-7,9'-lactone(**16**)。其中,化合物**5**~**7**、**10**、**11**、**13**、**14**为首次从该植物中分离得到,化合物**8**、**9**、**12**、**16**为首次从该属植物中首次分离得到。

1 材料与仪器

ZF-90 型暗箱式紫外透射仪(上海顾村电光仪器厂); Bruker AV-400、Avance III 600 及 DRX-500 核磁共振仪(德国 Bruker 公司); 分析型 HPLC(安捷伦 1200 系列); 半制备、制备 HPLC(塞普锐斯); 柱色谱硅胶(200~300 目,青岛海洋化工厂); RP₁₈(20~45、40~60 μm,日本); MCI gel CHP 20P(75~150 μm,日本); Sephadex LH-20(Amersham Biosciences, 瑞士); 高效薄层色谱板 GF₂₅₄(青岛海洋化工厂)。

叶下珠药材产于广西,经成都中医药大学药用植物教研室卢先明教授鉴定为大戟科叶下珠属植物叶下珠 *Phyllanthus urinaria* L. 的干燥全草。

2 提取与分离

将自然阴干的叶下珠全草(6 kg),切断粉碎,用 95%乙醇渗漉提取得渗漉提取液,将其减压干燥后得到的浸膏用水混悬后,依次用石油醚、醋酸乙酯、水饱和的正丁醇萃取,萃取液减压干燥,得石油醚部位浸膏(40 g)、醋酸乙酯部位浸膏(100 g)、正丁醇部位浸膏(80 g)以及剩余的水部位。醋酸乙酯部位采用正相硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(40:1→0:1)梯度洗脱,再过渡为醋酸乙酯-甲醇(100:1→0:1)梯度洗脱后通过 TCL 检视,合并相同组分,分为 6 个部分 A~F。B 段经 200~300 目的硅胶柱色谱,按二氯甲烷-甲醇(100:1→1:1)

梯度洗脱。经二氯甲烷-甲醇(30:1)、Pre-HPLC(C₁₈柱,18%甲醇-水)制备,得到化合物**5**(12.5 mg); 经二氯甲烷-甲醇(25:1)、Pre-HPLC(C₁₈柱,16%甲醇-水)制备,得到化合物**3**(10 mg)、**4**(30 mg)。C 段经硅胶柱色谱(200~300 目),二氯甲烷-甲醇(100:1→1:1)梯度洗脱。二氯甲烷-甲醇(100:1)洗脱所得流分再经 Pre-HPLC(C₁₈柱,20%甲醇-水)制备得到化合物**8**(15 mg)、**9**(12 mg)、**10**(14 mg)、**11**(25.5 mg); 二氯甲烷-甲醇(40:1)洗脱所得的流分再经 Pre-HPLC(C₁₈柱,18%甲醇-水)制备得到化合物**6**(11 mg)、**7**(12 mg)。

D 段经硅胶柱色谱(200~300 目),二氯甲烷-甲醇(100:1→1:1)梯度洗脱。二氯甲烷-甲醇(30:1)洗脱所得流分再经 Pre-HPLC(C₁₈柱,23%甲醇-水)制备,得到化合物**1**(11 mg); 二氯甲烷-甲醇(25:1)洗脱所得的流分经 Pre-HPLC(C₁₈柱,27%甲醇-水)制备,得到化合物**2**(8 mg)。

石油醚部位采用正相硅胶柱色谱,石油醚-丙酮系统(100:1→0:1),再过渡为丙酮-甲醇系统(100:1→0:1),梯度洗脱后合并为 8 个部分 a~h。b 段经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(100:1→1:1)梯度洗脱得 b1~b5。b1 经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 100:1)、Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)、Pre-TCL(石油醚-丙酮 4:1)得 b1-1、b1-2,再各经 Pre-HPLC(C₁₈柱,73%甲醇-水、67%甲醇-水)分别得到化合物**13**(10 mg)、**14**(12.5 mg); B2 经硅胶柱色谱流动相为石油醚-醋酸乙酯(80:1)、Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)、Pre-HPLC(C₁₈柱,57%甲醇-水)得到化合物**12**(11 mg); B4 经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(50:1)洗脱,再经醋酸乙酯反复重结晶得化合物**15**(167 mg); D 段经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 20:1)、Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)、Pre-HPLC(C₁₈柱,63%甲醇-水)得到化合物**16**(9 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 无色针状结晶(甲醇),¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ: 6.96 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ: 169.4 (C-7), 145.0 (C-3, 5), 138.0 (C-4), 121.2 (C-1), 109.0 (C-2, 6)。以上数据与文献报道基本一致^[4],故鉴定化合物**1**为没食子酸。

化合物**2**: 白色结晶(甲醇),¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ: 7.39 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 6.90 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-1), 6.80 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz,

H-5), 6.64 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2), 6.08 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 171.1 (C-9), 149.5 (C-7), 147.1 (C-4), 146.8 (C-3), 127.8 (C-6), 122.9 (C-1), 116.5 (C-2), 115.6 (C-8), 115.1 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为咖啡酸。

化合物 **3**: 白色针状结晶(氯仿), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.09 (2H, s, H-2, 6), 4.68 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-8), 1.24 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 167.2 (C-7), 146.2 (C-3, 5), 139.1 (C-4), 123.1 (C-1), 109.6 (C-2, 6), 60.1 (C-8), 15.1 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为没食子酸乙酯。

化合物 **4**: 白色针状结晶(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.06 (2H, s, H-2, 6), 4.97 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 172.0 (C-7), 146.5 (C-3, 5), 139.4 (C-4), 123.7 (C-1), 110.6 (C-2, 6), 50.1 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为没食子酸甲酯。

化合物 **5**: 白色针状结晶(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.89 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, m, H-3, 5), 4.14 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, H-8), 1.26 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 163.0 (C-7), 133.0 (C-2, 6), 122.4 (C-1), 116.0 (C-3, 5), 61.6 (C-8), 14.5 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为4-乙氧基苯甲酸。

化合物 **6**: 微黄色油状物, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.72 (2H, dt, $J = 3.5, 7.0$ Hz, H-1, 2), 7.54 (2H, dd, $J = 3.3, 5.7$ Hz, H-3, 6), 4.09 (4H, d, $J = 6.7$ Hz, H-1', 1''), 2.04 (2H, tt, $J = 6.7, 13.5$ Hz, H-2', 2''), 1.08 (12H, d, $J = 7.0$ Hz, H-3', 3'', 4', 4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 167.5 (C-7, 8), 132.1 (C-4, 5), 130.7 (C-1, 2), 128.7 (C-3, 6), 71.5 (C-1', 1''), 27.5 (C-2', 2''), 18.9 (C-3', 4', 3'', 4'')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为邻苯二甲酸二异丁酯。

化合物 **7**: 微黄色油状物, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.71 (2H, dt, $J = 3.7, 7.0$ Hz, H-1, 2), 7.53 (2H, dd, $J = 3.3, 5.7$ Hz, H-3, 6), 4.31 (4H, t, $J = 6.7$ Hz, H-1', 1''), 2.29 (4H, dd, $J = 7.3, 14.8$ Hz, H-2', 2''), 1.44 (4H, dd, $J = 7.5, 15.0$ Hz, H-3', 3''), 0.97 (6H, q, $J = 7.0$ Hz, H-4', 4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 167.1 (C-7, 8), 131.7 (C-4, 5), 130.3 (C-1, 2), 128.2 (C-3, 6), 64.9 (C-1', 1''), 29.9 (C-2', 2''), 17.8 (C-3',

3''), 13.1 (C-4', 4'')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **8**: 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.82 (1H, s, H-2), 4.93 (1H, dd, $J = 11.6, 6.2$ Hz, H-4), 3.91 (1H, tt, $J = 3.8, 11.2$ Hz, H-6), 2.89 (1H, dd, $J = 14.4, 2.6$ Hz, H-8e), 2.43 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-8a), 2.70 (1H, m, H-5e), 1.25 (1H, s, H-5a), 2.21 (1H, m, H-7e), 1.38 (1H, m, H-7a); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 176.2 (C-1), 174.4 (C-3), 113.4 (C-2), 81.6 (C-4), 67.7 (C-6), 43.6 (C-7), 36.1 (C-8), 25.3 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 (4*R*,6*R*)-2,3-dihydromenisdaurilide。

化合物 **9**: 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.83 (1H, s, H-2), 5.19 (1H, dd, $J = 11.6, 6.2$ Hz, H-4), 4.31 (1H, m, H-6), 2.81 (1H, m, H-8a), 2.81 (1H, m, H-8e), 2.68 (1H, m, H-5e), 2.16 (1H, m, H-7e), 1.58 (1H, m, H-7a), 1.40 (1H, m, H-5a); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 176.5 (C-1), 175.7 (C-3), 112.9 (C-2), 81.1 (C-4), 66.6 (C-6), 41.9 (C-7), 34.1 (C-8), 24.1 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[10]。故鉴定化合物 **9** 为 (4*R*,6*S*)-2,3-dihydromenisdaurilide。

化合物 **10**: 白色针状结晶(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.68 (1H, dd, $J = 16.0, 6.0$ Hz, H-8), 6.40 (1H, dd, $J = 9.6, 5.2$ Hz, H-7), 5.87 (1H, d, $J = 18.2$ Hz, H-2), 5.35 (1H, ddd, $J = 12.7, 5.2, 1.7$ Hz, H-4), 4.61 (1H, m, H-6), 2.57 (1H, m, H-5e), 1.81 (1H, m, H-5a); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 176.1 (C-1), 166.0 (C-3), 140.2 (C-7), 122.4 (C-8), 112.9 (C-2), 78.6 (C-4), 65.3 (C-6), 38.8 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为 aquilegiolide。

化合物 **11**: 白色针状结晶(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.69 (1H, dd, $J = 16.0, 6.0$ Hz, H-8), 6.40 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-7), 5.91 (1H, s, H-2), 5.09 (1H, dd, $J = 13.2, 3.6$ Hz, H-4), 4.65 (1H, m, H-6), 2.90 (1H, dt, $J = 10.0, 5.0$ Hz, H-5e), 1.59 (1H, m, H-5a); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 176.0 (C-1), 166.4 (C-3), 146.2 (C-7), 120.5 (C-8), 111.6 (C-2), 80.2 (C-4), 67.4 (C-6), 41.2 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **11** 为 menisdaurilide。

化合物 **12**: 微黄色油状物, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.41 (1H, dd, $J = 6.4, 7.4$ Hz, H-14), 4.15

(2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-15), 1.99 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-12), 1.67 (3H, s, H-20), 0.87 (3H, s, H-16), 0.86 (3H, s, H-17), 0.85 (3H, d, $J = 2.3$ Hz, H-18), 0.84 (3H, d, $J = 2.8$ Hz, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 140.3 (C-13), 123.1 (C-14), 59.4 (C-15), 39.9 (C-12), 39.3 (C-2), 37.4 (C-4, 10), 37.3 (C-8), 36.5 (C-1), 32.8 (C-6), 32.7 (C-9), 28.0 (C-5), 25.2 (C-11), 24.8 (C-3), 24.5 (C-7), 22.7 (C-16), 22.6 (C-17), 19.7 (C-18, 19), 16.2 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **12** 为 cassipourol。

化合物 **13**: 白色固体, ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.37 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 3.67 (3H, s, H-19), 2.80 (2H, m, H-11), 2.32 (2H, t, $J = 7.6$, 15.4 Hz, H-2), 2.05 (4H, m, H-8, 14), 1.63 (2H, m, H-3), 1.24~1.31 (16H, m, H-4~7, 15~18), 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.5 (C-1), 131.0 (C-13), 130.0 (C-12), 128.2 (C-10), 127.7 (C-9), 34.0 (C-11), 31.9 (C-14), 31.6 (C-8), 29.8 (C-2), 29.7 (C-16), 29.6 (C-15), 29.4 (C-3), 29.2 (C-7), 29.1 (C-6), 27.2 (C-5), 25.6 (C-4), 24.7 (C-17), 22.7 (C-18), 14.2 (C-19)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **13** 为 (9Z,12Z)-nonadeca-9,12-dienoic acid。

化合物 **14**: 无色油状物, ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.36 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 3.67 (3H, s, H-19), 2.77 (2H, t, $J = 6.37$ Hz, H-11), 2.31 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 2.05 (4H, m, H-8, 14), 1.62 (2H, m, H-3), 1.36 (6H, m, H-15~17), 1.31 (4H, m, H-4, 5), 1.25 (4H, m, H-6, 7), 0.89 (3H, m, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 174.4 (C-1), 130.2 (C-13), 130.1 (C-9), 128.1 (C-12), 127.9 (C-10), 51.5 (C-19), 34.2 (C-11), 31.6 (C-14), 29.6 (C-8), 29.4 (C-2), 29.1 (C-7, 15, 16), 27.2 (C-5, 6), 25.6 (C-4), 24.9 (C-3), 22.6 (C-17), 14.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **14** 为亚油酸甲酯。

化合物 **15**: 白色结晶(醋酸乙酯), ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.35 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-6), 5.15 (1H, dd, $J = 8.8$, 15.2 Hz, H-6), 5.02 (1H, dd, $J = 8.8$, 15.2 Hz, H-22), 3.52 (1H, m, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 140.8 (C-5), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 56.8 (C-14), 56.0 (C-17), 51.3 (C-24), 50.2 (C-9), 42.4 (C-4), 42.3 (C-13), 40.5 (C-20), 39.8 (C-12), 37.3 (C-1), 36.5

(C-10), 36.2 (C-25), 31.9 (C-2, 8), 31.7 (C-7), 29.2 (C-26), 28.3 (C-16), 25.4 (C-28), 24.3 (C-15), 21.1 (C-21), 19.8 (C-11), 19.4 (C-19), 19.0 (C-27), 12.3 (C-29), 12.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **15** 为豆甾醇。

化合物 **16**: 白色固体, ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.05 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.98 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.85 (1H, dd, $J = 8.2$, 1.8 Hz, H-6'), 6.59 (1H, dd, $J = 8.2$, 1.8 Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 5.34 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1''), 5.11 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-7), 3.95 (1H, dd, $J = 11.4$, 7.4 Hz, H-9a), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.78 (3H, s, 4-OCH₃), 3.65 (3H, s, 3-OCH₃), 3.61 (1H, dd, $J = 11.4$, 4.8 Hz, H-9b), 3.53 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.31 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-7'a), 3.05 (1H, d, $J = 13.1$ Hz, H-7'b), 2.45 (1H, m, H-8), 1.21 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-6''), 3.86~4.28 (4H, m, H-2''~5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 180.1 (C-9'), 152.0 (C-3'), 151.8 (C-3), 150.6 (C-4), 146.0 (C-4'), 132.8 (C-1'), 132.9 (C-1), 124.7 (C-6'), 120.6 (C-6), 120.2 (C-5'), 116.5 (C-2'), 112.8 (C-5), 110.7 (C-2), 101.8 (C-1''), 82.9 (C-7), 82.1 (C-3''), 79.4 (C-8'), 72.9 (C-4''), 70.8 (C-5''), 68.3 (C-2''), 61.6 (C-9), 60.6 (3''-OCH₃), 58.6 (3'-OCH₃), 57.8 (4-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 51.6 (C-8), 42.8 (C-7'), 18.0 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **16** 为 (8R,8'S,7S)-4'-(3''-methoxyrhamno-pyranosyl) oxy-8'-hydroxyl-3,3',4-trimethoxy-8-hydroxy methyl-lign-7,9'-lactone。

4 讨论

本研究对叶下珠的乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位进行了系统的分离, 鉴定了 16 个化合物, 化合物 **5~7**、**10**、**11**、**13**、**14** 为首次从该植物中分离得到, 化合物 **8**、**9**、**12**、**16** 为首次从该属植物中首次分离得到。化合物 **1**、**2~4** 为多酚类化合物, 而多酚多具有抗菌消炎的作用; 化合物 **8~11** 为内酯类化合物, 有文献报道^[16]其具有抗肿瘤活性; 从叶下珠药材中所分离得到多酚类结构和内酯类结构, 也从侧面证明了叶下珠具有抗菌消炎和抗肿瘤的药理作用。

参考文献

- [1] 罗文继, 阮细发, 杨义雄. 叶下珠研究概述 [J]. 海峡药学, 1998, 10(1): 70-72.

- [2] 马新宇, 裴俊俊. 叶下珠药理研究综述 [J]. 齐鲁药事, 2006, 25(2): 104-105.
- [3] 戴卫波, 肖文娟. 叶下珠药理作用研究进展 [J]. 药物评价研究, 2016, 39(3): 498-500.
- [4] 董礼, 李磊, 廖志华, 等. 柴胡红景天化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2007, 27(12): 2564-2567.
- [5] 霍立娜, 王威, 刘洋, 等. 紫苏叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(1): 26-31.
- [6] 杨明珠, 田新雁, 肖朝江, 等. 核桃分心木化学成分与生物活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(12): 1707-1711.
- [7] 梁琼, 杨胜祥, 况焱, 等. 苦竹嫩茎化学成分的研 究 [J]. 中草药, 2015, 46(8): 1125-1128.
- [8] 卢启洪, 徐娟华, 赵昱, 等. 孔石莼化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(8): 582-584.
- [9] 史大永, 韩丽君, 孙杰, 等. 海藻基根硬毛藻的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(5): 347-350.
- [10] Otsuka H, Ito A, Fujioka N, *et al.* Butenolides from *Sinomenium acutum* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(2): 389-392.
- [11] Prakash Chaturvedula V S, Andrew N, Miller J S, *et al.* Cytotoxic diterpenes from *Cassipourea madagascariensis* from the Madagascar Rainforest 1 [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(2): 287-289.
- [12] Fang M J, Fang H, Li W J, *et al.* A new diphenyl ether from *Phoma sp. strain*, SHZK-2 [J]. *Nat Prod Res*, 2012, 26(13): 1224-1228.
- [13] 朱珠, 马琳, 朱海燕, 等. 民族药珠芽艾麻化学成分研究 [J]. 中药材, 2011, 34(2): 223-225.
- [14] 何轶, 赵明, 宗玉英, 等. 伞花木化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 36-39.
- [15] Yoon K D, Jeong D G, Hwang Y H, *et al.* Inhibitors of osteoclast differentiation from *Cephalotaxus koreana* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(12): 2029-2032.
- [16] McNulty J, Poloczek J, Larichev V, *et al.* Discovery of the apoptosis-inducing activity and high accumulation of the butenolides, menisdaurilide and aquilegiolide in *Dicentra spectabilis* [J]. *Planta Med*, 2007, 73(15): 1543-1547.