

[成分分析]

排钱草化学成分的研究

范亚楚, 郭中龙, 信兰婷, 乐世俊, 白虹, 王长云*
(中国海洋大学医药学院, 海洋药物教育部重点实验室, 山东 青岛 266003)

摘要: **目的** 研究排钱草 *Phyllodium pulchellum* (L.) Desv. 的化学成分。**方法** 排钱草 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯和正丁醇部位采用 Sephadex LH-20、硅胶、ODS、pre-HPLC 等技术进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离出 11 个化合物, 分别鉴定为对羟基苯甲酸 (1)、原儿茶酸 (2)、原儿茶酸甲酯 (3)、原儿茶酸乙酯 (4)、没食子酸乙酯 (5)、对香豆酸 (6)、咖啡酸乙酯 (7)、地芫普内酯 (8)、尿苷 (9)、熊果苷 (10)、胡萝卜苷 (11)。**结论** 化合物 4~11 为首次从排钱草属植物中分离得到, 化合物 2、3 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 排钱草; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2017)06-1195-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2017.06.018

Chemical constituents from *Phyllodium pulchellum*

FAN Ya-chu, GUO Zhong-long, XIN Lan-ting, YUE Shi-jun, BAI Hong, WANG Chang-yun*
(Ministry of Education Key Laboratory of Marine Drugs; School of Medicine and Pharmacy, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents from *Phyllodium pulchellum* (L.) Desv.. **METHODS**

The ethyl acetate and n-butanol fractions of *P. pulchellum* 95% ethanol extract were isolated and purified by Sephadex LH-20, silica, ODS and pre-HPLC column, then the structures of isolated compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Eleven compounds were isolated and identified as *p*-hydroxybenzoic acid (1), protocatechuic acid (2), protocatechuic acid methyl ester (3), protocatechuic acid ethyl ester (4), ethyl gallate (5), *p*-coumaric acid (6), caffeic acid ester (7), loliolide (8), uridine (9), arbutin (10), daucosterol (11). **CONCLUSION** Compounds 4–11 are isolated from genus *Phyllodium* for the first time, compounds 2 and 3 are first obtained from this plant.

KEY WORDS: *Phyllodium pulchellum* (L.) Desv.; chemical constituents; isolation and identification

排钱草为豆科植物排钱树 *Phyllodium pulchellum* (L.) Desv. 的地上部分, 又称龙鳞草、钱排草、金钱草、钱串草等, 分布于福建、江西、广东、广西等地, 其味淡、苦, 性平, 有小毒, 具有清热解毒、祛风行水、活血消肿等功效, 主要用于治疗感冒发热、咽喉肿痛、牙疳、风湿痹痛、水肿、肝脾肿大、跌打肿痛、毒虫咬伤等症^[1]。现代药理研究表明, 排钱草具有抗肝纤维化^[2]、抗氧化^[3]、抗肿瘤^[4]、止泻^[5]等作用, 但目前对其

化学成分的研究较少, 主要集中在生物碱、黄酮、酚类等^[6-7]。本实验对排钱草地上部分醇提物进行研究, 从中分得 11 个化合物, 分别鉴定为对羟基苯甲酸 (1)、原儿茶酸 (2)、原儿茶酸甲酯 (3)、原儿茶酸乙酯 (4)、没食子酸乙酯 (5)、对香豆酸 (6)、咖啡酸乙酯 (7)、地芫普内酯 (8)、尿苷 (9)、熊果苷 (10)、胡萝卜苷 (11), 其中化合物 4~11 为首次从排钱草属植物中分离得到, 化合物 2、3 为首次从该植物中分离得到。

收稿日期: 2016-08-17

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (2013AA093001)

作者简介: 范亚楚 (1990—), 女, 硕士, 从事海洋中药研究。Tel: 15383310231, E-mail: fanyachu@163.com

* 通信作者: 王长云 (1965—), 男, 教授, 博士生导师, 从事海洋药用生物资源及海洋天然药物化学研究。Tel: (0532) 82031536, E-mail: changyun@ouc.edu.cn

1 材料、仪器及试剂

1.1 材料 排钱草地上部分于 2014 年 7 月采自广东省兴宁市周边山区, 经山东中医药大学周凤琴教授鉴定为豆科植物排钱树 *Phyllodium pulchellum* (L.) Desv. 的地上部分, 标本保存于中国海洋大学海洋药用生物资源学实验室。

1.2 仪器及工作条件 Bruker AVANCE 500 核磁共振光谱仪 (德国 Bruker 公司, 氢谱 500 MHz、碳谱 125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C); Waters Micromass Q-TOF 液质联用仪; Aquity UPLC C_{18} 色谱柱 (1.7 μm , 2.1 mm $\times$ 50 mm), 柱温 30 °C, 扫描范围 m/z 50 ~ 600; pre-HPLC 色谱仪 (美国 Waters 公司); Kromasil C_{18} 色谱柱 (7 μm , 250 mm $\times$ 10 mm, 瑞典 Eka 公司), 柱温 30 °C, 体积流量 2 mL/min, PAD 检测器, 检测波长 200 ~ 400 nm。

1.3 试剂 甲醇为色谱纯 (天津四友生物医学公司), 其他试剂均为分析纯。正相薄层层析板 (烟台江友硅胶开发有限公司); Daisogel 4116B (日本 DAISO 公司); Sephadex LH-20 凝胶 (Amersham Pharmacia Biotech 公司中国分装)。

2 提取与分离

2.1 提取 取切段后的干燥排钱草 8.0 kg, 95% 乙醇加热提取 3 次, 每次 3 h, 合并提取液, 冷冻干燥, 得浸膏 1.0 kg。

2.2 分离 取浸膏 950 g 分散于水中, 等体积石油醚、乙酸乙酯、正丁醇依次萃取 3 次, 真空减压浓缩, 得到石油醚部位 60.0 g、乙酸乙酯部位 50.0 g、正丁醇部位 30.0 g。

乙酸乙酯部位经 200 ~ 300 目硅胶柱层析梯度洗脱 (石油醚: 乙酸乙酯 = 100 : 0 ~ 0 : 100), 得 Fr. 1 ~ Fr. 6。Fr. 5 经硅胶柱层析梯度洗脱 (二氯甲烷: 甲醇 = 50 : 1 ~ 0 : 100), 得 Fr. 5-1 ~ Fr. 5-4, 其中 Fr. 5-3 经 Sephadex LH-20 柱层析 (石油醚: 二氯甲烷: 甲醇 = 2 : 1 : 1), 得化合物 **11** (10.1 mg), 剩余洗脱液合并, 经 pre-HPLC 纯化 (甲醇: 水 = 60 : 40), 得化合物 **8** (20.0 mg); Fr. 6 经硅胶柱层析梯度洗脱 (二氯甲烷: 甲醇 = 50 : 1 ~ 0 : 100), 得 Fr. 6-1 ~ Fr. 6-5, 其中 Fr. 6-4 经 Sephadex LH-20 柱层析 (石油醚: 二氯甲烷: 甲醇 = 2 : 1 : 1), 得 Fr. 6-4-1 ~ Fr. 6-4-12, 其中 Fr. 6-4-12 经 Sephadex LH-20 柱层析 (甲醇: 水 = 40 : 60), 得化合物 **7** (4.5 mg), 而 Fr. 6-4-9 经反相硅胶柱层析梯度洗脱 (甲醇: 水 = 30 : 70 ~ 100 : 0), 得 Fr. 6-4-9-1 ~ Fr. 6-4-9-3, 其中 Fr. 6-4-

9-3 经 pre-HPLC 制备 (甲醇: 水 = 30 : 70), 得化合物 **3** (9.9 mg)、**1** (13.0 mg)、**6** (9.1 mg)、**4** (11.2 mg)、**2** (40.0 mg)、**5** (9.2 mg)。

正丁醇部位经硅胶柱层析梯度洗脱 (二氯甲烷: 甲醇 = 100 : 0 ~ 0 : 100), 得 Fr. 1 ~ Fr. 6。Fr. 4 经硅胶柱层析梯度洗脱 (二氯甲烷: 甲醇 = 50 : 1 ~ 0 : 100), 得 Fr. 4-1 ~ Fr. 4-8, 其中 Fr. 4-7 经 Sephadex LH-20 柱层析 (甲醇), 得 Fr. 4-7-1 ~ Fr. 4-7-3, 其中 Fr. 4-7-3 经反相硅胶柱层析 (甲醇: 水 = 30 : 70 ~ 100 : 0), 得 Fr. 4-7-3-1 ~ Fr. 4-7-3-4, 其中 Fr. 4-7-3-4 经 pre-HPLC 制备 (甲醇: 水 = 15 : 85), 得化合物 **9** (15.0 mg)、**10** (5.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 137.1 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.78 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3, 5)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.3 (C-7), 161.6 (C-4), 121.4 (C-1), 131.5 (C-2, 6), 115.1 (C-3, 5)。以上波谱数据与文献 [8] 基本一致, 故鉴定为对羟基苯甲酸。

化合物 **2**: 无色针状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 153.0 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.32 (1H, brs, H-2), 7.27 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.4 (C-7), 150.1 (C-4), 144.9 (C-3), 121.9 (C-6), 121.7 (C-1), 116.6 (C-2), 115.2 (C-5)。以上波谱数据与文献 [9] 基本一致, 故鉴定为原儿茶酸。

化合物 **3**: 无色针状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 167.1 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.34 (1H, brs, H-2), 7.30 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 3.76 (3H, s, H-8)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.2 (C-7), 150.7 (C-4), 145.2 (C-3), 121.8 (C-6), 120.3 (C-1), 116.2 (C-2), 115.3 (C-5), 51.6 (C-8)。以上波谱数据与文献 [10] 基本一致, 故鉴定为原儿茶酸甲酯。

化合物 **4**: 无色针状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 181.2 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.34 (1H, brs, H-2), 7.30 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 4.22 (2H, q, J = 7.0 Hz, H-8), 1.27 (3H, t, J = 7.0 Hz, H-9)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ :

165.6 (C-7), 150.5 (C-4), 145.1 (C-3), 121.7 (C-6), 120.6 (C-1), 116.1 (C-2), 115.2 (C-5), 59.9 (C-8), 14.2 (C-9)。以上波谱数据与文献[11]基本一致,故鉴定为原儿茶酸乙酯。

化合物5: 无色针状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 197.2 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.93 (2H, brs, H-2, 6), 4.19 (2H, q, J = 7.1 Hz, H-8), 1.26 (3H, t, J = 7.1 Hz, H-9)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 165.8 (C-7), 145.6 (C-3, 5), 138.4 (C-4), 119.6 (C-1), 108.5 (C-2, 6), 59.9 (C-8), 14.2 (C-9)。以上波谱数据与文献[12]基本一致,故鉴定为没食子酸乙酯。

化合物6: 淡黄色粉末 (MeOH), ESI-MS m/z : 163.1 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.50 (1H, d, J = 16.1 Hz, H-7), 7.49 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.29 (1H, d, J = 16.1 Hz, H-8)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.0 (C-9), 159.6 (C-4), 144.2 (C-7), 130.1 (C-2, 6), 125.3 (C-1), 115.8 (C-3, 5), 115.4 (C-8)。以上波谱数据与文献[13]基本一致,故鉴定为对香豆酸。

化合物7: 无色针状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 209.1 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.46 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 7.04 (1H, brs, H-2), 6.99 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6), 6.75 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.24 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 4.15 (2H, q, J = 7.1 Hz, H-10), 1.24 (3H, t, J = 7.1 Hz, H-11)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.5 (C-9), 148.6 (C-4), 145.0 (C-7), 145.6 (C-3), 121.3 (C-6), 125.3 (C-1), 115.7 (C-5), 114.7 (C-2), 113.9 (C-8), 59.6 (C-10), 14.3 (C-11)。以上波谱数据与文献[14]基本一致,故鉴定为咖啡酸乙酯。

化合物8: 无色油状 (MeOH), ESI-MS m/z : 197.1 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.77 (1H, s, H-7), 4.08 (1H, m, H-3), 2.29 (1H, dd, J = 13.3, 3.7 Hz, H-4a), 1.87 (1H, dd, J = 14.2, 3.5 Hz, H-2a), 1.66 (3H, s, H-11), 1.63 (1H, dd, J = 13.3, 3.7 Hz, H-4b), 1.41 (1H, dd, J = 14.2, 3.5 Hz, H-2b), 1.37 (3H, s, H-10), 1.20 (3H, s, H-9)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 183.6 (C-8), 171.0 (C-6), 112.1 (C-7), 86.5 (C-5), 64.8 (C-3), 48.2 (C-2), 45.3 (C-4), 35.7 (C-1), 30.4 (C-11), 26.8 (C-

10), 26.2 (C-9)。以上波谱数据与文献[15]基本一致,故鉴定为地芫普内酯。

化合物9: 白色粉末 (MeOH), ESI-MS m/z : 245.2 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.30 (1H, brs, H-3), 7.88 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 5.78 (1H, d, J = 5.4 Hz, H-1'), 5.64 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 4.01 (1H, dd, J = 5.1, 10.6 Hz, H-2'), 3.95 (1H, dd, J = 3.9, 10.6 Hz, H-3'), 3.83 (1H, d, J = 3.9 Hz, H-4'), 3.62 (1H, m, H-5'a), 3.52 (1H, m, H-5'b)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.2 (C-4), 150.8 (C-2), 140.8 (C-6), 101.8 (C-5), 87.7 (C-1'), 84.9 (C-4'), 73.6 (C-3'), 69.9 (C-2'), 60.9 (C-5')。以上波谱数据与文献[16]基本一致,故鉴定为尿苷。

化合物10: 白色粉末 (MeOH), ESI-MS m/z : 295.0 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.03 (1H, s, 4-OH), 6.86 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2, 6), 6.65 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3, 5), 5.24 (1H, d, J = 4.8 Hz, 2'-OH), 5.04 (1H, d, J = 4.0 Hz, 3'-OH), 4.98 (1H, d, J = 5.1 Hz, 4'-OH), 4.63 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 4.55 (1H, t, J = 5.4 Hz, 6'-OH), 3.67 (1H, dd, J = 11.7, 3.3 Hz, H-6'a), 3.45 (1H, dd, J = 11.7, 5.6 Hz, H-6'b), 3.23 (2H, m, H-3', 5'), 3.15 (2H, m, H-2', 4')。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 152.2 (C-4), 150.4 (C-1), 117.7 (C-2, 6), 115.5 (C-3, 5), 101.8 (C-1'), 77.0 (C-3'), 76.7 (C-5'), 73.3 (C-2'), 69.9 (C-4'), 60.8 (C-6')。以上波谱数据与文献[17]基本一致,故鉴定为熊果苷。

化合物11: 白色粉末 (MeOH), ESI-MS: m/z 415.1 $[M-C_6H_{11}O_5]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.32 (1H, brs, H-6), 4.22 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 3.64 (1H, m, H-6'a), 3.46 (1H, m, H-3), 3.41 (1H, m, H-6'b), 3.12 (1H, m, H-3'), 3.05 (1H, m, H-5'), 3.02 (1H, m, H-4'), 2.89 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-2'), 0.95 (3H, s, H-19), 0.65 (3H, s, H-18)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 140.5 (C-5), 121.2 (C-6), 100.8 (C-1'), 77.0 (C-3'), 76.8 (C-3, 5'), 73.5 (C-2'), 70.1 (C-4'), 61.1 (C-6'), 56.2 (C-14), 55.5 (C-17), 49.6 (C-9), 45.2 (C-24), 41.9 (C-13), 39.3 (C-12), 38.3 (C-4), 36.9 (C-1), 36.2 (C-10), 35.5 (C-20), 33.4 (C-22), 31.4 (C-8),

31.4 (C-7), 29.3 (C-2), 28.7 (C-25), 27.8 (C-16), 25.5 (C-23), 23.9 (C-15), 22.6 (C-28), 20.6 (C-11), 19.7 (C-27), 19.1 (C-19), 18.9 (C-26), 18.6 (C-21), 11.8 (C-29), 11.7 (C-18)。以上波谱数据与文献 [18] 基本一致, 故鉴定为胡萝卜苷。

4 讨论

据报道, 本实验所得化合物在豆科植物中分布广泛, 如苦参、鸡血藤、山豆根等^[19-22], 并具有消炎、抑菌、护肝、抗肿瘤、保护神经等药理活性^[23-24]。因此, 这些成分为全面解析排钱草的药效物质奠定了化学基础, 也为从中发现具有显著生物活性的化学实体提供了丰富的结构信息。

参考文献:

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草: 第 4 册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 594.

[2] 钟 鸣, 余胜民, 黄琳芸, 等. 排钱草总生物碱对实验性肝纤维化动物相关指标的作用[J]. 肝脏, 2001, 6(3): 168-170.

[3] 韦英群, 钟 鸣, 张树球, 等. 排钱草及其复方三草胶囊对 O²⁻ 的影响[J]. 现代中西医结合杂志, 2003, 12(8): 795-796.

[4] Shen C C, Wang S T, Tsai, S Y. *et al.* Cinnamylphenols from *Phyllodium pulchellum* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(5): 791-793.

[5] Rahman M K, Barua S, Islam M F, *et al.* Studies on the anti-diarrheal properties of leaf extract of *Desmodium puchellum*[J]. *Asian Pac J Trop Med*, 2013, 3(8): 639-643.

[6] Ghosal S, Banerjee S K, Bhattacharya S K, *et al.* Chemical and pharmacological evaluation of *Desmodium pulchellum*[J]. *Planta Med*, 1972, 21(4): 398-409.

[7] Zong Y, Zhong M, Li D M, *et al.* Phenolic constituents from the roots of *Phyllodium pulchellum*[J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2014, 16(7): 741-746.

[8] 张 伟, 陈 秋, 刘丽丽, 等. 维药蜀葵花化学成分的分离与结构鉴定 (I) [J]. 沈阳药科大学学报, 2013, 30(5):

335-341.

[9] 张 莉, 党 军, 梅丽娟, 等. 藏药麻花秦艽化学成分研究[J]. 中草药, 2016, 39(1): 103-106.

[10] 郑 丹, 张晓琦, 王 英, 等. 滇桂艾纳香地上部分的化学成分[J]. 中国天然药物, 2007, 5(6): 421-424.

[11] Bruno R, Marta M, Bárbara B, *et al.* Structure-property-activity relationship of phenolic acids and derivatives. Protocatechuic acid alkyl esters[J]. *J Agr Food Chem*, 2010, 58(11): 6986-6993.

[12] 高 莉, 田 华, 吕培军, 等. 乌柏叶化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(8): 1518-1522.

[13] Wang Z J, Zhao Y Y, Wang B, *et al.* Depsides from *Prunella vulgaris*[J]. *Chin Chem Lett*, 2000, 11(11): 997-1000.

[14] 彭德乾, 高 娟, 郭秀梅, 等. 蒙古蒲公英根化学成分研究[J]. 中成药, 2014, 36(7): 1462-1466.

[15] 徐金钟, 曾珊珊, 瞿海斌. 紫花地丁化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(9): 1423-1425.

[16] 黄纪国, 韩园园, 谢意珍, 等. 皱盖假芝化学成分分离及其结构鉴定[J]. 中国食用菌, 2016, 35(1): 42-45.

[17] 崔 莹. 盘龙七化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2012, 43(9): 1704-1707.

[18] Faizi S, Ali M, Saleem R, *et al.* Complete ¹H and ¹³C NMR assignments of stigma-5-en-3-O-β-glucoside and its acetyl derivative[J]. *Magn Reson Chem*, 2001, 39(7): 399-405.

[19] 乔丽萍, 傅 瑜, 叶兴乾, 等. 酚酸生物活性研究进展[J]. 中国食品学报, 2013, 10(13): 144-152.

[20] 申 毅, 张培成. 中药苦参的化学成分及药理活性研究[C] //第十一届全国青年药学工作者最新科研成果交流会论文集. 北京: 中国药学会, 2012.

[21] 瞿 璐, 李晓霞, 陈 玥, 等. 鸡血藤中的酚酸类化合物[J]. 热带亚热带植物学报, 2014, 22(3): 301-306.

[22] 丁佩兰. 山豆根和苦参化学成分的比较研究[D]. 上海: 复旦大学, 2004.

[23] Saibabu V, Fatima Z, Khan L A, *et al.* Therapeutic potential of dietary phenolic acids[J]. *Adv Pharmacol Sci*, 2015, 2015: 1-10.

[24] Kakkar S, Bais S. A review on protocatechuic acid and its pharmacological potential [J]. *Adv Pharmacol Sci*, 2014, 2014: 1-9.