

泽漆化学成分

庞维荣*, 杜晨晖, 闫艳

(山西中医学院中药系, 太原 030024)

[摘要] 目的: 研究大戟属植物泽漆的化学成分。方法: 采用正相硅胶色谱、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20、反相制备色谱等手段进行分离纯化, 并通过理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果: 从石油醚层和乙酸乙酯层中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为大戟苷(I)、大戟苷 D(II)、豆甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(III)、胡萝卜苷(IV)、柚皮素(V)、木犀草素(VI)、木犀草苷(VII)、4,2',4'-三羟基查尔酮(VIII)、山柰酚(IX)、槲皮素-3-O-β-D-半乳糖苷(X)、咖啡酸(XI)和没食子酸乙酯(XII)。结论: 化合物 III ~ VII 为首次从该种植物中分离得到。

[关键词] 大戟属; 泽漆; 化学成分

[中图分类号] R283.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)20-0118-04

[DOI] CNKI:11-3495/R.20110823.1117.007 **[网络出版时间]** 2011-08-23 11:17

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20110823.1117.007.html>

Chemical Constituents of *Euphorbia helioscopia*

PANG Wei-rong*, DU Chen-hui, YAN Yan

(Department of Traditional Chinese Pharmacy, Shanxi College of Traditional Chinese Medicine, Taiyuan 030024, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Euphorbia helioscopia*. **Method:** The compounds were isolated by column chromatography with silica gel and purified by Sephadex LH-20 and Pre-HPLC. The structures were elucidated on the basis of physic-chemical properties and spectral data. **Result:** Twelve compounds were isolated from the PE extract and the EtOAc extract of *Euphorbia helioscopia*. Their structures were identified as euphornin (I), euphornin D (II), stigmasterol-3-O-β-D-glycopyranoside (III), daucosterol (IV), naringenin (V), luteolin (VI), luteoloside (VII), 4, 2', 4'-trihydroxychalcone (VIII), kaempferol (IX), quercetin-3-O-β-D-galactopyranoside (X), caffeic acid (XI), gallate (XII), especially. **Conclusion:** Compounds III ~ VII were isolated from *Euphorbia helioscopia* for the first time.

[Key words] *Euphorbia*; *Euphorbia helioscopia*; chemical constituents

泽漆 *Euphorbia helioscopia* L. 又名猫儿眼睛草、五凤灵芝、五凤草, 为大戟科大戟属植物泽漆的全草, 分布于除新疆、西藏以外的全国各地。泽漆始载于《神农本草经》, 味苦, 微寒, 《本草纲目》记载有利水消肿、消痰退热、散结杀虫等功效, 临床用于治疗

腹水、水肿、肺结核、颈淋巴结核、痰多喘咳、癣疮, 民间还用于治疗宫颈癌、食道癌等, 并具有一定疗效, 因此很有研究开发价值。为了阐明其药效物质基础, 本文对泽漆的化学成分进行了研究, 利用柱色谱等方法从其全草的乙醇提取物的石油醚部位和乙酸乙酯部位中分离得到 12 个化合物, 其中化合物 III ~ VII 为从该植物中首次分离得到。

1 仪器、试剂及药材

核磁共振波谱仪 (VARIAN INOVA 500 MHz), X-4 型数字显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限责

[收稿日期] 20110407(011)

[通讯作者] * 庞维荣, 讲师, 硕士, 从事基础化学教学与研究, Tel: 15135156918, E-mail: weirongpang@163.com

任公司),BS210S型电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司),制备HPLC(日本分光公司),Pu-1580 intelligent HPLC Pump, RI-1530 intelligent RI detector)。薄层色谱硅胶GF254和柱色谱硅胶(100~200目,300~400目)为青岛海洋化工厂产品,Sephadex LH-20(美国Amersham Pharmacia Biotech公司),化学试剂均为分析纯。

泽漆药材购自北京同仁堂药店,由山西中医药大学牛燕珍教授鉴定为大戟属植物泽漆 *E. helioscopia* 的全草。

2 提取与分离

取泽漆干燥全草5.0 kg,分别用95%和60%的乙醇加热回流提取3次,每次3 h,合并滤液,减压回收乙醇得浸膏,加入适量水混悬后,分别用石油醚、乙酸乙酯和水饱和正丁醇进行萃取,萃取液浓缩至干,分别得到石油醚萃取物100 g,乙酸乙酯萃取物60 g和正丁醇萃取物。

石油醚萃取物(100 g)经硅胶(100~200目)柱色谱分离,石油醚-乙酸乙酯(100:1,50:1,30:1,9:1,7:1,5:1,3:1,2:1,1:1)梯度洗脱,再经反复硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、制备色谱等手段分离纯化,得到化合物I(300 mg),II(20 mg),III(30 mg),IV(33 mg)。

乙酸乙酯萃取物(60 g)经硅胶(100~200目)柱色谱分离,用二氯甲烷-甲醇系统(100:0,95:5,9:1,8:2,7:3,6:4,甲醇)梯度洗脱,再经反复硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、制备色谱等手段分离纯化,得到化合物V(11.3 mg),VI(10.2 mg),VII(13.1 mg),VIII(10.8 mg),IX(9.8 mg),X(50 mg),XI(10.1 mg),XII(12.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I 无色针晶(MeOH),分子式 $C_{33}H_{44}O_9$,UV λ_{max} (MeOH):239 nm。ESI-MS[M+Na]⁺:602.2。¹H-NMR(CDCl₃,500 MHz) δ :0.89(3H,s),0.96(6H,m),0.96(3H,s),1.19(3H,s),1.75(3H,s),1.96(3H,s),2.22(3H,s)为8个CH₃信号,5.09(1H,dd),5.65(1H,dd),5.74(1H,dd)为双键上的质子信号,7.44(2H,m),7.46(1H,m),8.08(2H,m)显示有苯环存在。¹³C-NMR波谱显示,该化合物存在5个连氧的C(δ :72.9,73.5,80.7,81.0,83.8),2个双键(δ :120.1,128.7,133.8,138.3)。¹³C-NMR(CDCl₃,125 MHz) δ :

171.3,169.7,169.1,165.7(-C=O×4),138.3(C-5),133.9(C-6),132.9(C-4'),130.3(C-1'),129.9(C-3',5'),128.8(C-11),128.6(C-2',6'),120.2(C-12),83.9(C-15),81.1(C-3),80.8(C-7),73.6(C-9),73.0(C-14),48.0(C-13),46.3(C-8),39.8(C-10),39.6(C-4),36.8(C-2),32.5(C-1),22.7,21.2,21.1[-CH₃(OAc)×3],20.3(C-20),20.0(C-19),19.5(C-18),16.3(C-17),13.6(C-16)。波谱数据与文献[1]对照一致,确定该化合物为 euphornin。

化合物 II 无色油状物质(MeOH),分子式 $C_{35}H_{46}O_{10}$ 。¹H-NMR(CDCl₃,500 MHz):0.87(3H,s),0.88(3H,s),0.93(3H,d),1.08(3H,d),1.54(3H,s),1.66(3H,s),1.93(3H,s),2.10(3H,s),2.28(3H,s)为9个CH₃信号,与化合物I比较,增加了1个CH₃信号,¹³C-NMR(CDCl₃,125 Hz)比较,增加了22.7,169.9两个C信号,即多了1个乙酰基。¹³C-NMR(CDCl₃,125 MHz) δ :170.4,169.9,169.5,169.3,166.1(-C=O×5),136.0(C-5),132.9(C-6),132.6(C-4'),129.3(C-1'),129.3(C-3',5'),129.3(C-11),128.3(C-2',6'),121.2(C-12),92.0(C-15),82.8(C-3),74.0(C-7),74.0(C-9),73.0(C-14),43.6(C-13),41.9(C-8),39.8(C-10),39.5(C-4),36.6(C-2),32.4(C-1),22.7,22.6,21.3,21.2(-CH₃(OAc)×4),21.0(C-20),20.5(C-19),20.3(C-18),17.1(C-17),15.8(C-16)。波谱数据与文献[1]对照一致,确定该化合物为 euphornin D。

化合物 III 白色针状结晶,Molish反应阳性。¹H-NMR(C₅D₅N,500 MHz) δ :0.63(3H,s,CH₃),0.86(3H,t,J=6.5 Hz,CH₃),0.88(6H,d,J=6.5 Hz,2×CH₃),0.92(3H,s,CH₃),1.08(3H,d,J=6.6 Hz,CH₃),3.91(1H,m,H-3),4.54(1H,m,Glc,H-1'),5.04(2H,m,H-22,23),5.34(1H,H-6)。¹³C-NMR(C₅D₅N,125 Hz) δ :141.5(C-5),139.4(C-22),130.0(C-23),122.5(C-6),103.1(C-1'),79.1(C-5'),79.0(C-3'),78.7(C-3),75.9(C-2'),72.2(C-4'),63.4(C-6'),56.8(C-14),56.6(C-17),52.0(C-24),50.9(C-9),42.9(C-13),40.5(C-20),39.8(C-12),39.6(C-4),37.5(C-1),36.9(C-10),32.7(C-25),32.6(C-7),30.8(C-8),29.9

(C-2), 29.1 (C-16), 26.3 (C-28), 24.0 (C-15), 21.8 (C-21), 20.9 (C-11), 19.6 (C-26), 19.5 (C-19), 12.7 (C-18), 11.5 (C-29)。上述数据与文献[2]报道一致, 鉴定该化合物为豆甾醇-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 IV 白色粉末, mp 295 ~ 297 °C。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 5.67 (1H, brs, H-6), 5.36 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 5.01 (1H, dd, $J = 6.5, 15.0$ Hz, H-23), 4.37 (1H, m, H-3 α), 0.97 (3H, s, CH₃), 1.24 (3H, s, CH₃), 1.18 (3H, s, CH₃), 1.20 (3H, s, CH₃), 1.30 (3H, s, CH₃), 1.16 (3H, s, CH₃), 3.91-4.87 (7H, m, 3-H 和糖上 6 个 H)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 37.8 (C-1), 19.4 (C-2), 78.8 (C-3), 39.7 (C-4), 141.2 (C-5), 122.2 (C-6), 32.5 (C-7), 32.4 (C-8), 50.7 (C-9), 36.7 (C-10), 55.4 (C-11), 40.3 (C-12), 42.8 (C-13), 57.2 (C-14), 24.9 (C-15), 28.9 (C-16), 56.6 (C-17), 12.5 (C-18), 19.6 (C-19), 37.3 (C-20), 19.4 (C-21), 34.6 (C-22), 26.7 (C-23), 21.6 (C-24), 29.8 (C-25), 19.8 (C-26), 20.3 (C-27), 23.7 (C-28), 12.3 (C-29), 102.9 (C-1'), 75.7 (C-2'), 78.9 (C-3'), 72.0 (C-4'), 78.4 (C-5'), 63.2 (C-6')。以上数据和文献[3]报道的数据一致, 因此鉴定该化合物为胡萝卜苷。

化合物 V 淡黄色粉末, mp 176 ~ 178 °C。盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.40 (1H, dd, $J = 3.0, 13.0$ Hz, H-2), 3.22 (1H, dd, $J = 8.0, 17.5$ Hz, H-3a), 2.64 (1H, dd, $J = 3.0, 17.5$ Hz, H-3b), 5.86 (2H, s, H-6, 8'), 7.31 (2H, dd, $J = 2.0$ Hz, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, dd, $J = 2.0$ Hz, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5')。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 197.1 (C-4), 167.3 (C-7), 164.2 (C-5), 163.6 (C-9), 158.4 (C-4'), 129.5 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 102.5 (C-10), 96.5 (C-6), 95.7 (C-8), 79.1 (C-2), 42.7 (C-3)。以上波谱数据与文献[4]报道的柚皮素数据一致, 故鉴定该化合物为柚皮素。

化合物 VI 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 7.40 (1H, dd, $J = 8.0$ Hz, $J = 2.5$ Hz, H-6'), 7.38 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, s, H-8), 6.17 (1H, s, H-6)。以上波谱数据与文献[5]报道的木犀草素一致, 故鉴定该

化合物为木犀草素。

化合物 VII 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 7.45 (1H, dd, $J = 8.0$ Hz, $J = 2.5$ Hz, H-6'), 7.41 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-3), 6.74 (1H, s, H-8), 6.43 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 5.08 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc H-1), 3.71 ~ 3.16 (Glc H₂-H₆)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 182.6 (C-4), 165.2 (C-2), 163.6 (C-7), 161.8 (C-5), 157.6 (C-9), 150.6 (C-4'), 146.5 (C-3'), 122.1 (C-1'), 119.7 (C-6'), 116.7 (C-5'), 114.3 (C-2'), 106.0 (C-10), 103.9 (C-3), 100.2 (C-6), 95.4 (C-8), 100.5 (C-1"), 77.9 (C-5"), 77.1 (C-3"), 73.8 (C-2"), 70.2 (C-4"), 61.3 (C-6")。以上波谱数据与文献[6]报道的木犀草苷一致, 故鉴定该化合物为木犀草苷。

化合物 VIII 黄色粉末。¹H-NMR (500 Hz, CD₃OD) δ : 7.97 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6'), 7.79 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H- β), 7.61 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H- α), 7.59 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2, 6), 6.85 (2H, d, $J = 1.5, 6.5$ Hz, H-3, 5), 6.42 (1H, dd, $J = 2.5, 9.0$ Hz, H-5'), 6.29 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3')。¹³C-NMR (125 Hz, CD₃OD) δ : 192.4 (C=O), 166.3 (C-4'), 165.2 (C-2'), 160.4 (C-4), 144.5 (C- β), 132.2 (C-6'), 130.7 (C-2, 6), 126.7 (C-1), 117.1 (C- α), 115.8 (C-3, 5), 113.5 (C-1'), 107.9 (C-5'), 102.6 (C-3')。以上波谱数据与文献[7]报道的一致, 故鉴定该化合物为 4,2',4'-三羟基查尔酮。

化合物 IX 淡黄色粉末, mp 276 ~ 278 °C。盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.04 (2H, m, H-2', 6'), 6.91 (2H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.6 (C-4), 164.6 (C-7), 161.4 (C-5), 159.9 (C-9), 156.9 (C-2), 147.5 (C-4'), 136.4 (C-3), 130.2 (C-2', 6'), 122.4 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 103.7 (C-10), 98.9 (C-6), 94.2 (C-8)。以上波谱数据与文献[8]报道的山柰酚数据一致, 故鉴定该化合物为山柰酚。

化合物 X 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.62 (1H, brs, 5-OH), 7.67 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-

6'), 6.80(1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.39(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.38(1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.26 ~ 3.65(m, 糖质子信号)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.2(C-4), 164.8(C-7), 161.9(C-5), 157.0(C-9), 156.9(C-2), 149.1(C-4'), 145.5(C-3'), 134.2(C-3), 122.7(C-1'), 121.8(C-6'), 116.6(C-5'), 115.8(C-2'), 104.6(C-10), 102.5(C-1''), 99.3(C-6), 94.2(C-8), 76.5(C-5''), 73.9(C-3''), 71.9(C-2''), 68.6(C-4''), 60.8(C-6'')。以上波谱数据与文献[9]报道的槲皮素 3- O - β -D-半乳糖苷一致,故鉴定该化合物为槲皮素-3- O - β -D-半乳糖苷,

化合物 XI 白色结晶(MeOH),分子式 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.51(1H, d, $J = 16$ Hz, H-7), 7.03(1H, dd, $J = 3.0, 8.0$, H-2), 6.94(1H, dd, $J = 3.0, 9.0$, H-6), 6.76(1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.19(1H, d, $J = 16$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz) δ : 128.1(C-1), 115.3(C-2), 146.9(C-3), 149.5(C-4), 116.7(C-5), 122.9(C-6), 147.1(C-7), 115.8(C-8), 171.2(C-9)。以上数据与文献[10]对照一致,故鉴定该化合物为咖啡酸。

化合物 XII 白色针状结晶(MeOH),分子式 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 7.04(2H, s, Ar-H), 4.30(2H, q, $J = 7.1$ Hz, $-\text{OCH}_2$), 1.35(3H, t, $J = 7.1$ Hz, $-\text{CH}_3$), $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 122.1(C-1), 110.3(C-2), 146.6(C-3), 139.8(C-4), 146.6(C-5), 110.3(C-6), 168.7(C=O), 61.8($-\text{OCH}_2$), 14.7($-\text{CH}_3$)。以上数据与文献[11]对照基本一致,鉴定该化合物为没食子酸

乙酯。

[参考文献]

- [1] Shosuke Y, Yoshikazu S, Seiji K, et al. Diterpenes from *Euphorbia helioscopia* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(12): 3421.
- [2] 楼凤昌,马琴玉,杜方麓,等. 灵香草化学成分的研究 I [J]. *中国药科大学学报*, 1989, 20(1): 37.
- [3] 韦松,梁鸿,赵玉英,等. 怀牛膝中化合物的分离鉴定 [J]. *中国中药杂志*, 1997, 22(5): 293.
- [4] 柳建军,刘锡葵. 黄连木食用部位化学成分研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(2): 186.
- [5] 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.
- [6] 蔡小梅,杨娟,饶琼娟. 猪殃殃黄酮类成分研究 [J]. *中国药学杂志*, 2009, 44(19): 1475.
- [7] Mandar D, David S B, Naresh K. Acid catalyzed stereoselective rearrangement and dimerization of avens: synthesis of dependensin [J]. *Tetrahedron*, 2007, 63: 5227.
- [8] 李宁,吴永军,李铤,等. 过山蕨的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2007, 32(23): 105.
- [9] Desai H K, Gawad, D H, Govindachari T R, et al. Quercetin 3-(6''-caffeoylgalactoside) from *Hydrocotyle sibthorpioides* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(8): 2156.
- [10] 柴兴云,窦静,贺清辉,等. 山银花中酚酸类成分研究 [J]. *中国天然药物*, 2006, 2(6): 339.
- [11] 黄文强,施敏峰,宋晓平,等. 使君子化学成分研究 [J]. *西北农林科技大学学报:自然科学版*, 2006, 34(4): 79.

[责任编辑 邹晓翠]