

1 726, 1 612, 1 577, 1 489, 1 442, 1 352, 1 286, 1 213, 1 176, 1 107, 1 068, 987, 918, 866, 796, 758, 625, 517; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 10.43 (2H, brs, 20H), 7.44 (2H, s, H-5'), 4.04 (6H, s, 4, 4'-OMe); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 157.3 (s, C-7), 111.8 (s, C-1, 1'), 141.1 (s, C-2, 2'), 140.1 (s, C-3, 3'), 151.9 (s, C-4, 4'), 111.4 (d, C-5, 5'), 111.3 (s, C-6, 6'), 158.1 (s, C-7, 7'), 60.7 (q, 3, 3'-OMe) EI-MS m/z (rel. int.): 330 M^+ (100), 315 (40), 287 (8, M^+ - CO) 以上数据文献报道的鞣酸-3, 3'-二甲醚^[7]。

化合物 VII: 白色无定形固体, mp 242 $^{\circ}\text{C}$ ~ 244 $^{\circ}\text{C}$, 旋光 $[\alpha]_D -19.7^{\circ}$ (c, 1.20, 甲醇), 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$ (MW 462), 不溶于丙酮、氯仿、乙酸乙酯及其他非极性溶剂, 可溶于甲醇、乙醇、DMSO、吡啶等强极性溶剂 IR $_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 398, 3 292 (OH), 2 918, 2 848, 1 753, 1 741, 1 610, 1 489, 1 417, 1 361, 1 281, 1 211, 1 130, 1 097, 1 070, 1 041, 991, 958, 914, 800, 760, 673, 646, 571; UV $_{\text{max}}$ (MeOH): 262, 293 (sh), 356 $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 10.8 (1H, s, OH), 7.74 (1H, s, H-5'), 7.52 (1H, s, H-5), 5.44 (1H, d, J= 5.8 Hz, H-), 5.15 (1H, s, H-), 5.13 (1H, d, J= 1.2 Hz, H-), 5.07 (1H, d, J= 4.2 Hz, H-), 4.06 (3H, s, OMe), 4.03 (3H, s, OMe), 3.80 (1H, d, J= 6.0 Hz, H-), 3.40~ 3.20 (6H, m, H-); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 158.4 (s, C-7), 158.4 (s, C-7'), 152.9 (s, C-4'), 151.2 (s, C-4'), 141.9 (s, C-3), 141.6 (s, C-2), 141.0 (s, C-2'), 140.2 (s, C-3'), 114.2 (s, C-1), 112.8 (s, C-5), 111.9 (s, C-5), 111.6 (s, C-6'), 111.1 (s, C-1'), 101.8 (d, C-1''), 76.2 (d, C-2''), 73.1 (d, C-3'), 69.3 (d, C-4''), 65.8 (t, C-5''), 61.7 (q, 3-OMe), 61.0 (q,

3'-OMe); FABM S m/z (rel. int.): 463 M^+ (32), 412 (2), 398 (3), 385 (6), 330 (100), 315 (30), 288 (4) 以上与文献报道的鞣酸-3, 3'-二甲醚-4-O β -D-木糖苷的数据一致^[7]; 其中核磁共振信号的指定得到二维 ^1H - ^1H COSY, HMQC 和 HMB C 实验的确定

化合物 VIII: 无色片状晶体 (甲醇), 熔点 138 $^{\circ}\text{C}$ ~ 140 $^{\circ}\text{C}$ 。经薄层分析, 与 β -谷甾醇在多个展开系统中具有相同的 R $_f$ 值 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 和 EIMS 数据与文献报道的 β -谷甾醇的相应数据一致^[8]。

化合物 IX: 无色蜡质固体, mp 63 $^{\circ}\text{C}$ ~ 65 $^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl $_3$, 300 MHz): δ 2.34 (2H, t, J= 7.8 Hz, H-2), 1.63 (2H, t, J= 6.6 Hz, H-3), 1.25 (brs, other CH $_2$), 0.88 (3H, t, J= 7.0 Hz, -Me) EI-MS m/z (rel. int.): 284 M^+ (4) 根据上数据确定该化合物为硬脂酸

参考文献:

- [1] 杨武亮, 姚振生. 半枫荷类药用植物的种类资源 [J]. 中国野生植物资源, 1996 (2): 20-21.
- [2] 杨武亮, 姚振生, 舒任庚, 等. 半枫荷生药组织学的探讨 [J]. 时珍国药研究, 1996, 7 (4): 203-204.
- [3] Tori K, Seo S, Shimaoka A, *et al.* Carbon- ^{13}C NMR spectra of olean-12-enes. Full signal assignments including quaternary carbon signals assigned by use of indirect ^{13}C , ^1H spin couplings [J]. Tetrahedron Lett, 1974 (48): 4227-4230.
- [4] Seo S, Tomita Y, Tori K. Carbon- ^{13}C NMR spectra of urs-12-enes and application to structural assignments of *Isodon japonicus* Hara tissue cultures [J]. Tetrahedron Lett, 1975 (1): 7-10.
- [5] Tripathi V K, Pandey V B, Udupa K N, *et al.* Arjunolitin, a triterpene glucoside from *Terminalia arjuna* [J]. Phytochemistry, 1992, 31 (2): 349-351.
- [6] Lindsay H, Briggs R C, Cambie J B, *et al.* Constituents of *Eugenia mairei*. Cunn. Part I. A trimethyl ether of ellagic acid and mairin, a new triterpene [J]. J Chem Soc, 1961 (2): 642-645.
- [7] Castaneda P, Bahena A, Garcia E, *et al.* Secondary metabolites from the stem bark of *Celaenodendron mexicanum* [J]. J Nat Prod, 1993, 56 (9): 1575-1579.
- [8] Wright J L C, McInnes A G, Shimizu S, *et al.* Identification of C-24 alkyl epimers of marine sterols by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Can J Chem, 1978, 56 (14): 1898-1903.

狼毒大戟化学成分的研究

裴月湖¹, 韩冰², 冯宝民¹, 华会明^{1*}

(1. 沈阳药科大学 中药系, 辽宁 沈阳 110015; 2. 北京生物医药研究所, 北京 100091)

* 收稿日期: 2001-09-19

基金项目: 高等学校骨干教师资助计划资助 (20000360)

作者简介: 裴月湖, 男, 1954年 11月生。教授, 博士生导师。1976年毕业于北京医科大学, 1981年于沈阳药学院获硕士学位, 1988年在该校获博士学位。1993年 10月~ 1994年 12月分别在日本国东京大学、东邦大学药学部作高级访问学者。1994年 12月~ 1996年 5月在美国北卡大学做博士后工作。主要从事天然药物活性成分的研究 Tel (024) 3896576 Fax (024) 23896576 E-mail yuehpei@online.ln.cn

摘要:目的 研究狼毒大戟 *Euphorbia fischeriana* 的根茎中的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱及制备薄层色谱分离,采用化学性质分析及 NMR 数据解析等方法确定结构。结果 分离得到 2 个酚酸性成分,分别鉴定为狼毒乙素(I)和没食子酸(II)。结论 这 2 个化学成分均为首次从该种植物中分离得到,狼毒大戟中狼毒乙素的分离推翻了狼毒乙素是月腺大戟中的特征化学成分这一结论。

关键词: 狼毒大戟;月腺大戟;狼毒乙素

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)07-0591-02

Studies on chemical constituents of *Euphorbia fischeriana*

PEI Yue-hu¹, HAN Bing², FENG Bao-min¹, HUA Hui-ming¹

(1. Department of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 2. Beijing Institute of Biological Medicines, Beijing 100091, China)

Key words *Euphorbia fischeriana* Steud.; *E. ebracteolata* Hayata; 2, 4-dihydroxy-6-methoxy-3-methyl-1-acetophenone

狼毒大戟 *Euphorbia fischeriana* Steud. 在我国生长于东北、河北及内蒙地区。主治水腫腹脹、心腹疼痛、慢性气管炎、咳嗽、气喘、各种结核、疥癬及痔瘡等疾病^[1]。临床上用于治疗皮肤病、结核、肿瘤及慢性气管炎^[2,3]。狼毒大戟与月腺大戟 *E. ebracteolata* Hayata 是历代本草中所记载的“狼毒”和“草狼毒”，均属于大戟科大戟属植物，都作为狼毒入药^[4]。

近来我们开展了对狼毒大戟化学成分的研究，从中分离得到了 2 个化学成分，分别是狼毒乙素(I)和没食子酸(II)。赵奎君^[6]等利用 HPLC 法比较了狼毒大戟、月腺大戟和其它 7 种大戟科植物的化学成分。在除了月腺大戟之外的其它 8 种大戟科植物中都没有发现狼毒乙素，并认为该成分是月腺大戟的特征成分。而根据我们的结果，在狼毒大戟中也分离得到了狼毒乙素，故上述结论不成立。

1 仪器与材料

Yanaco 显微熔点测定仪(未校正)，JOEL JM SD500 型核磁共振仪，柱色谱硅胶(200~300 目)及薄层色谱硅胶 GF254(40 μ m)均为青岛海洋化工厂生产，所用试剂均为分析纯。

所用药材经沈阳药科大学药教研室许春泉教授鉴定。

2 提取与分离

狼毒大戟干燥根茎(5 kg)经粉碎后用适量水提取 3 次，浓缩后，以 3 倍量工业乙醇沉淀。减压浓缩乙醇上清液，有不溶物析出(15 g)。不溶物经多次硅胶柱色谱及制备薄层色谱分离得化合物 I(15 mg)和 II(50 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I：无色针晶。FeCl₃ 反应阳性，说明有酚羟基存在。mp 178 $^{\circ}$ C~180 $^{\circ}$ C(丙酮)。¹H NMR 中 δ 5.92(1H, s)与 ¹³C NMR 中 δ 161.8, 164.2, 165.7, 105.4, 104.5 及 91.0 的共振峰示有一个 5 取代的苯

环存在。 δ 2.05(3H, s)为苯环上取代的甲基的信号， δ 3.84(3H, s)为苯环上取代的甲氧基的特征信号，¹H NMR 中 δ 2.61(3H, s)和 ¹³C NMR 中 δ 32.9 及 202.9 为乙酰基的信号，14.27(1H, s)为缔合羟基的信号，又根据 ¹³C NMR 推测另一个取代基也为羟基。这样确定了这 5 个取代基分别是甲基、甲氧基、乙酰基和两个羟基。NOE 差谱显示，照射 δ 14.27 的羟基信号时，2.05 及苯环上的氢信号均有增益；照射 δ 3.84 的甲氧基信号时，芳环上的氢和乙酰基的甲基信号也均有增益，这样就确定了该化合物为 3-甲基-2, 4-二羟基-6-甲氧基苯乙酮，即狼毒乙素。¹H NMR (CDCl₃) δ 2.05(3H, s, 3-CH₃), 2.61(3H, s, -CO-CH₃), 3.84(3H, s, 6-OCH₃), 5.92(1H, s, H-5), 14.27(1H, s, 4-OH)。¹³C NMR (C₆D₆N) δ 8.01(3-CH₃), 32.9(1-CH₃CO), 55.2(6-OCH₃), 91.0(C-5), 104.5(C-3), 105.5(C-1), 161.7(C-2), 164.2(C-4), 165.7(C-6), 202.9(1-CH₃CO)。

化合物 II：无色针晶。mp 235 $^{\circ}$ C~237 $^{\circ}$ C(甲醇)。FeCl₃ 反应阳性，说明有酚羟基存在。¹³C NMR 中 δ 146.4(2C), 139.6, 122.1 及 110.4(2C)示有一个对称的苯环存在。170.5 为羧基的羰基信号。根据以上数据的分析，并结合“satler”标准图谱对照，确定该化合物为没食子酸。¹H NMR (CDCl₃) δ 7.01(1H, s)，¹³C NMR (CDCl₃) δ 146.4(2C), 139.6, 122.1 及 110.4(2C)。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册[M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [2] 刘延泽, 冀春茹, 冯卫生. 瑞香科植物的化学成分与药理作用[J]. 中草药, 1987, 18(2): 32-41.
- [3] 焦莹, 柳江华, 刘桂芳, 等. 大戟属植物主要化学成分及其生物活性的研究进展[J]. 中草药, 1990, 21(2): 39-44.
- [4] 赵奎君, 徐国钧, 金蓉鸾, 等. 中药狼毒及其混淆品“菜茹”的本考证[J]. 中草药, 1996, 27(9): 554-558.
- [5] 赵奎君, 徐国钧, 金蓉鸾, 等. HPLC 法测定月腺大戟中狼毒甲素和狼毒乙素的含量[J]. 中草药, 1995, 26(2): 66-67.