

月腺大戟的化学成分研究

山东省医学科学院药物研究所(济南 250062) 王文祥* 丁杏芭**

摘要 从月腺大戟 *Euphorbia ebracteolata* Hayata 的干燥根中又分得 5 个化合物。根据理化数据和光谱分析,鉴定为:β-谷甾醇(Ⅰ)、3-咪喃甲酸(Ⅱ)、正二十四烷酸(Ⅲ)、胡萝卜苷(Ⅳ)、5-(3',5'-二羟基)苯甲酰氧基-2-吡咯甲酰葡萄糖苷(Ⅴ)。其中化合物Ⅴ为新化合物,命名为月腺大戟苷 A(ebracteolatinoside A)。

关键词 月腺大戟 月腺大戟苷 A

月腺大戟 *Euphorbia ebracteolata* Hayata 为大戟科植物,其味辛、性平、有大毒,始载于《神农本草经》,具有散结杀虫的功效,民间常用于治疗结核和癌症。为寻找该植物的有效成分,更好地开发利用,我们对山东省青州产的月腺大戟进行了系统的研究,在其脂溶性部位首次分得 4 个萜类化合物后^[1],又进一步分离得到 5 个化合物。经鉴定为:β-谷甾醇(Ⅰ)、3-咪喃甲酸(Ⅱ)、正二十四烷酸(Ⅲ)、胡萝卜苷(Ⅳ)和 5-(3',5'-二羟基)-苯甲酰氧基-2-吡咯甲酰葡萄糖苷(Ⅴ)。其中化合物Ⅴ为新化合物,命名为月腺大戟苷 A(ebracteolatinoside A),其化学结构式见图 1。

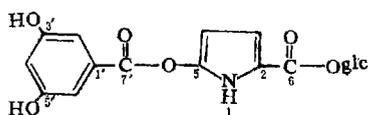


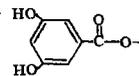
图 1 月腺大戟苷 A 的化学结构式

化合物Ⅴ为灰黄色粉末,mp 160℃, FAB-MS 426 [M+H]⁺,元素分析分子式为 C₁₈H₁₉O₁₁N,三氯化铁反应阳性。IR_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3 400 酚羟基,1 710,1 690(2 个酯羰基),1 640,1 600(C=C=C=O),1 550,1 450 芳环骨架振动。¹HNMR 除糖的信号外只有 5 个芳质子和 3 个活泼氢质子。5 个芳氢质子分别为:6.13 ppm(1 H,s),6.38 ppm(1 H,

d,J=5.2),6.94 ppm(2 H,s),8.06 ppm(1 H,d,J=5.2)。其中 8.06 与 6.38 质子有偶合关系,¹H-¹H Cosy 谱中,这 2 个质子有相关峰,因化合物含有 N,从偶合常数上看只能是吡咯或吡啶上 2 个相邻的不饱和芳氢,另外 3 个质子中 6.94 为 2 个质子并且是单峰,结合活泼氢质子 9.26(2 H,brs)2 个酚羟基,说明化合物Ⅴ可能含有一个具有对称结构的三取代苯,并且 2 个酚羟基处于对称位置。

¹³CNMR 和 DEPT 谱中(见表 1),除一个六碳糖外,只有 8 个芳碳和 2 个酯羰基信号。在 8 个芳碳中,145.90 和 109.02 的峰高约是其他同类碳峰高的 2 倍,提示可能含有对称结构,进一步说明上述推断。

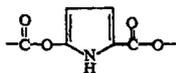
由 ¹³C-¹H Cosy 谱中(见表 1)可见 6.94, 6.13 氢分别与 109.2 和 144.33 碳有偶合关系,而 ¹³C-¹H 远程 Cosy 谱中,6.94 氢与 166.1,145.90,138.87,109.02 的碳以及 6.13 氢与 145.90,138.87,109.22 的碳有偶合关系,这些数据与上述推断表明该化合物有碎片(见右图):166.10 酯羰基碳与苯环相连,FAB-MS 153 为基峰也可证实。



另外 ¹³C-¹H Cosy 谱中,8.06 与 6.38 的氢分别与 156.26,116.40 的碳相关,在远

* Address:Wang Wenxiang, Institute of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Sciences, Jinan
** 联系人

程¹³C-¹H Cosy 谱中 8.06 的氢又与 172.90, 116.40, 146.16 以及 119.73 的碳有偶合关系, 而 6.38 的氢只与 146.16, 156.20, 119.73 合关系, 从而说明该化合物有碎片:



的碳有偶根据以上两碎片, 吡咯环氮上的活泼氢在氢谱上处于较低场, 因其两侧均有羰基, 能形成分子内氢键, 在氢谱 8.95 ppm (1 H, br. s) 证实其存在。

将化合物 V 加 1 mol/L HCl 水解, 放置有白色针状结晶析出, 水解液经硅胶薄层并与葡萄糖、半乳糖标准品对照, 邻苯二甲酸苯胺显色, 水解液有与葡萄糖相同 Rf 值斑点。

将化合物 V 中葡萄糖的¹³CNMR 数据与标准葡萄糖的¹³CNMR 数据比较(见表 2), 确定葡萄糖 1 位 β 键与苷元相连。因而鉴定化合物 V 为 5-(3', 5'-二羟基)苯甲酰氧基 2-吡咯甲酰 β 葡萄糖苷, 是一新的化合物, 命名为月腺大戟苷 A。

表 1 化合物 V 的¹³CNMR, DEPT, ¹H-¹³C Cosy

C	¹³ CNMR	DEPT	one bond ¹ H- ¹³ C correlation	long rang ¹ H- ¹³ C correlation
2	146.16	C		H-3, H-4
3	116.40	CH	H-4(δ6.38)	H-3
4	156.26	CH	H-3(δ8.07)	H-4
5	119.73	C		H-3, H-4
6	172.98	C=O		H-4
1'	138.87	C		H-2', H-6', H-4'
2'	109.02	CH	H-2'(δ6.94)	H-4', H-6'
3'	145.00	C		H-2', H-4', H-6'
4'	144.33	CH	H-4'(δ6.13)	H-2', H-6'
5'	145.90	C		H-4', H-2', H-6'
6'	109.02	CH	H-6'(6.94)	H-4', H-2'
7'	166.10	C=O		H-2', H-6'

表 2 D-吡喃葡萄糖(β-型)与苷化 D-吡喃葡萄糖(化合物 V)数据比较(¹³CNMR, DMSO)

D-glucopyranoside (β-model) ¹³ CNMR		glucosidylation of D-glucopyranoside (β-model) V ¹³ CNMR	
C _{1'}	95.7	C _{1'}	100.61
C _{2'}	73.9	C _{2'}	73.46
C _{3'}	75.5	C _{3'}	76.48
C _{4'}	69.9	C _{4'}	69.86
C _{5'}	75.7	C _{5'}	74.27
C _{6'}	60.6	C _{6'}	63.45

1 仪器和材料

• 2 •

熔点用 WL-1 型显微熔点测定仪, 未校正。紫外光谱用 UV-2201 紫外分光光度计。红外光谱用 Perkin-Elmer 983 红外分光光度计。核磁共振谱用 VXR-300 型核磁共振光谱仪。质谱用 DMS-DX300 型质谱仪。薄层层析用硅胶 G, 柱层析用硅胶(200 目)均为青岛海洋化工厂生产。

药材于 1995 年 8 月 3 日采自山东青州。

2 提取和分离

月腺大戟的干燥根粗粉 10 kg 用工业 EtOH 分次索氏提取 20 h, 醇提物去醇后加适量水稀释, 依次用石油醚, CHCl₃, n-BuOH 反复萃取, 得石油醚萃取物 75 g, CHCl₃ 萃取物 101.5 g 和 n-BuOH 萃取物 95.5 g。

将石油醚部分经硅胶柱层析, 石油醚-Me₂CO 梯度洗脱得化合物 I。氯仿部分反复进行硅胶柱层析, 石油醚-Me₂CO 和 CHCl₃-CH₃OH 梯度洗脱得化合物 II、III 和 IV。n-BuOH 部分经大孔树脂和硅胶柱层, 氯仿-甲醇梯度洗脱得化合物 V。

3 鉴定

化合物 I: 白色针晶, mp 155°C, 分子式 C₂₉H₅₀O。Libermann 反应阳性。IR 与已知化合物 β-谷甾醇红外光谱基本一致^[2], 并且与已知品共 TLC, Rf 值一致, 鉴定化合物 I 为 β-谷甾醇。

化合物 II: 白色柱晶, mp 109°C ~ 110°C, 分子式 C₆H₄O₃, EI-MS 显示分子量为 112, IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 300 ~ 2 500 (-COOH); 1 650 (>C=O), 1 610 (O-C=C-C=O), 1 400, 1 450 芳环骨架振动。¹HNMR 和¹³CNMR 与文献报道的 3-呋喃甲酸的氢谱, 碳谱基本一致, 鉴定化合物 II 为 3-呋喃甲酸。

化合物 III: 白色结晶, mp 70°C, EI-MS 分子离子峰为 368, 并呈现一系列相差 CH₂ 的碎片峰, 显示典型长链脂肪酸的特征, IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 300 ~ 2 500 (COOH), 2 917, 2 848 (C-H), 1 720 (C=O), 720 [(CH₂)_n, n ≥ 4], 红外光谱和质谱与已知化合物标准谱对照^[4,5]一致。鉴定化合物 III 为正二十四烷酸。

化合物Ⅳ:白色粉末,mp 308℃,IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 408, 2 957, 2 867, 1 627, 1 462, 1 376, 1 164。以上数据与文献报道胡萝卜苷一致。与已知品对照薄层具有相同的 R_f 值,鉴定化合物Ⅳ为胡萝卜苷。

化合物Ⅴ:灰黄色粉末,mp 160℃,元素分析实测值:C 50.9%, H 4.50%, N 3.40%;理论值:C 51.05%, H 4.39%, N 3.29%;分子式 C₁₈H₁₉O₁₁N。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 400, 1 710, 1 690, 1 640, 1 550, 1 450, 1 250, 1 040, 990, 890。¹³CNMR、¹³C-¹H Cosy、DEPT 和 ¹³C-¹H 远程 Cosy 谱见表 1,根据以上数据鉴定化合物Ⅴ为 5-(3',5'-二羟基)苯甲酰氧

基 2-吡咯甲酰葡萄糖苷,为一新化合物。

致谢:本植物由山东省中医药研究所彭广芳研究员鉴定,红外、核磁和质谱分别由山东医科大学中心实验室、南京金陵石化研究院和中科院化学研究所代测。

参考文献

- 1 王文祥,等.药学报,1998,33(2):128
- 2 Salm N P, et al. Phytochemistry, 1971, 10:1949
- 3 于德泉.分析化学手册(第五分册)核磁共振波谱分析.北京:化学工业出版社,1989:218
- 4 Hellr S R, et al. EPA/WIH Mass Spectral Data Base. vol 3. Washiton: US Government Printing, 1978:2090
- 5 Sadler Infrared Grating Spectra. vol 11~12. 10275 K

(1998-05-11 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of *Yuexlandaji* (*Euphorbia ebracteolata*)

Wang Wenxiang and Ding Xingbao (Institute of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Science, Jinan 250062)

Abstract Five compounds were isolated from the root of *Euphorbia ebracteolata* Hayata. Base upon physico-chemical properties and spectral data, they were identified as β -sitosterol (I), β -furanocarboxylic acid (II), n-tetracosanoic acid (III), daucosterol (IV), 5-(3'5'-dihydroxy benzoyl) pyrrole-2-carbonyl- β -glucopyranoside (V). V is a new compound tentatively named as ebracteolatinoside A.

Key words *Euphorbia ebracteolata* ebracteolatinoside A

厚果鸡血藤化学成分的研究(I)

广州市医药工业研究所(510240)
中山大学测试中心

陈凤庭* 陆江海 陈祺聪 郭金清
钟世舟 颜星中 祝亚非

摘要 从豆科植物厚果鸡血藤 *Millettia pachycarpa* 根中分得多种结晶性成分,其中 4 个成分经鉴定分别为: β -谷甾醇(I)、齐墩果酸(II)、水黄皮素(karanjin, III)、3,3',4'-三甲氧基-7,8-呋喃骈黄酮[2-(3',4'-dimethoxyphenyl)3-methoxy-4H-furo(2,3-h)-1-benzopyran-4-one, IV]。其中 III 为首次从该植物中分得,IV 为一新化合物,命名为厚果鸡血藤甲素(pachycarin A)。

关键词 厚果鸡血藤 黄酮醇 厚果鸡血藤甲素

厚果鸡血藤 *Millettia pachycarpa* Benth. 豆科植物,又名少果鸡血藤,味苦辛、热,有毒,具有杀虫、攻毒、止痛之功效。主治疥疮、癣、癩、痧气腹痛、小儿疳积等疼痛^[1]。广东省连县等地民间用以治疗乙型肝炎。我

们从厚果鸡血藤根部分离得到多种化合物。经理化常数和光谱分析,鉴定了其中的 4 个化合物,分别为 β -谷甾醇(I)、齐墩果酸(II)、水黄皮素(karanjin, III)、3,3',4'-三甲氧基-7,8-呋喃骈黄酮[2-(3',4'-

* Address: Chen Fengting, Guangzhou Institute of Pharmaceutical Industry, Guangzhou
陈凤庭 1969年毕业于北京医学院药系,现任广州市医药工业研究所天然药物研究室主任,高级工程师,从事中药研究。