

(C-5), 99.85 (C-6), 166.01 (C-7), 94.67 (C-8), 158.72 (C-9), 105.21 (C-10), 123.60 (C-1), 114.53 (C-2), 150.99 (C-3), 148.48 (C-4), 115.99 (C-5), 122.98 (C-6), 104.69 (C-1), 73.19 (C-2), 75.06 (C-3), 70.00 (C-4), 77.21 (C-5), 62.16 (C-6), 56.95 (C-3- OCH_3)。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献^[3]报道的异鼠李素-3-O-半乳糖苷一致,故鉴定II为异鼠李素-3-O-半乳糖苷。

狼毒大戟的化学成分研究(II)

刘文燊¹, 马晴高², 秦国伟², 吴晓云², 顾熊飞^{*}

(1. 中山大学中山医学院, 广东 广州 510080; 2. 中国科学院上海药物研究所, 上海 201203)

狼毒大戟 *Euphorbia fischeriana* Steud 系大戟科植物, 近年临床多用于治疗肿瘤、皮肤病和结核病等。作者对狼毒大戟的化学成分进行了系统研究^[1]。本研究从狼毒大戟石油醚和乙醚萃取物中分离出3个化合物: 3,3- $^1\text{二乙酰基-4,4-}^1\text{二甲氧基-2,2',6,6'-四羟基二苯基甲烷}$ (I)、富马酸(II)和 β -谷甾醇(III)。I和II均为首次从该植物中得到。

1 仪器和材料

Kofler 熔点测定仪(温度计未校正), Perkin-Elmer 599B 型红外光谱仪, Bruker AM-400 型和 AM-600 核磁共振仪, MAT-711 型质谱仪。柱和薄层用硅胶为青岛海洋化工厂产品, 高效薄层硅胶预制板为烟台化工研究所产品。药材购自上海药材公司, 由复旦大学王志伟教授鉴定。标准品由中国科学院上海药物研究所提供。

2 提取与分离

狼毒大戟 30 kg 粉碎, 95% 乙醇浸泡冷渗漉多次, 减压回收溶剂后依次用石油醚、乙醚萃取, 得石油醚萃取物 1 000 g、乙醚萃取物 500 g, 分别经反复硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮及氯仿-甲醇梯度洗脱, 薄层检查, 合并相同部分。乙醚萃取物在氯仿-甲醇(8:4)部分得化合物 I, (8:3)部分得化合物 II, 石油醚萃取在石油醚-丙酮(10:1)部分得化合物 III。

3 结构鉴定

化合物 I: 浅黄色针晶, mp 253 °C~254 °C(氯仿)。IR $^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 300, 2 940, 1 620, 1 589, 1 428, 1 200, 1 150, 950, 650。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ 2.61

References

- [1] Yin J, Lu X Z, Ding L X. *Modern Research and Clinical Application of Chinese Materia Medica* (中药现代研究与临床应用) [M]. Beijing: Xueyuan Press, 1993.
- [2] Lu H Z, Jin G Z, Liu Y Z, et al. Studies on the chemical constituents of *Cimaphila umbellata* L. Barton [J]. *J Med Sci Yanbian Univ* (延边大学医学学报), 2001, 24(2): 103-106.
- [3] Sang SM, Lapsley K, Jeong W S, et al. Antioxidative phenolic compounds isolated from almond skins [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(8): 2459-2462.

(6H, s, 3, 3- $^1\text{COCH}_3$), 3.75 (2H, s, ArCH₂Ar), 3.83 (6H, s, 4, 4- $^1\text{COCH}_3$), 6.03 (2H, s, 5, 5- ^1H), 9.35 (2H, s, 6, 6- ^1OH), 16.11 (2H, s, 2, 2- ^1OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) δ 105.66 (C-1, 1), 106.36 (C-2, 2), 103.60 (C-3, 3), 162.26 (C-4, 4), 90.21 (C-5, 5), 163.52 (C-6, 6), 14.43 (ArCH₂Ar), 31.76, 201.49 (3, 3- $^1\text{COCH}_3$), 54.61 (4, 4- $^1\text{COCH}_3$)。EI-MS m/z : 376 (M^+), 195, 183, 167, 149, 69。以上数据与文献数据^[2]一致, 故鉴定该化合物为 3,3- $^1\text{二乙酰基-4,4-}^1\text{二甲氧基-2,2',6,6'-四羟基二苯基甲烷}$ 。

化合物 II: 白色针晶, mp 189 °C~191 °C(丙酮)。IR, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献数据^[3]比较一致, 并与富马酸标准品混合熔点不下降, 故鉴定该化合物为富马酸。

化合物 III: 白色针晶, mp 137 °C~139 °C(石油醚-醋酸乙酯)。 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献^[4]报道的 β -谷甾醇一致。与 β -谷甾醇对照品混合熔点不下降, TLC 的 R_f 值相同, 故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

References

- [1] Ma Q G, Liu W Z, Wu X Y, et al. Diterpenoids from *Euphorbia fischeriana* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(4): 663-666.
- [2] Wang W X, Ding X B. Acetophenone derivatives from *Euphorbia ebracteolata* Hayata [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(7): 514-517.
- [3] Peng J N, Lu Y R, Chen D C. Studies on the chemical constituents of Indian Mockstrawberry (*Duchesnea indica*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(7): 339-341.
- [4] Cheng J, Bai Y J, Zhao Y Y, et al. Studies on the phenylpropanoids from *Eucammia ulmoides* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2002, 27(1): 38-40.