

准噶尔大戟的化学成分研究

林佳, 安宁, 刘春雨, 徐丽珍*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094)

摘要:目的 对准噶尔大戟中的化学成分进行分离鉴定。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 及 MPLC 制备色谱技术, 通过理化方法和光谱分析鉴定其结构。结果 从准噶尔大戟的乙醇提取物中得到 11 个化合物, 分别鉴定为香茅二醇(I)、白桦脂醇(II)、白桦脂酸(III)、齐墩果酸(IV)、7-O- β -谷甾醇(V)、3-甲氧基-4-羟基反式苯丙烯酸正二十八醇酯(VI)、二十八酸(VII)、1-二十八烯(VIII)、24-亚甲基-环阿尔廷醇(IX)、大戟醇(X)、 β -谷甾醇(XI)。结论 化合物 I ~ VIII 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 准噶尔大戟; 大戟属; 三萜

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)04-0497-03

Chemical constituents from roots of *Euphorbia songarica*

LIN Jia, AN Ning, LIU Chun-yu, XU Li-zhen

(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union

Medical College, Beijing 100094, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the roots of *Euphorbia songarica*.

Methods Compounds were isolated by Sephadex LH-20, MPLC, and silica gel column chromatographies.

Their structures were identified by spectral methods together with physicochemical analysis. **Results**

Eleven compounds were isolated from the roots of *E. songarica*. They were identified as cryptomeridiol (I), betulin (II), betulinic acid (III), 3 β -hydroxy-olean-12-en-28-oic acid (IV), 7-oxo- β -sitosterol (V), erythrininate (VI), octacosanoic acid (VII), 1-octacosene (VIII), 24-methene-cycloartenol (IX), euphol (X), β -sitosterol (XI). **Conclusion** Compounds I – VIII are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Euphorbia songarica* Boiss.; *Euphorbia* L.; triterpene

准噶尔大戟又名胖胖秧或大戟, 为大戟科大戟属植物准噶尔大戟 *Euphorbia songarica* Boiss. 的干燥根, 为多年生草本植物, 主产于甘肃、新疆和俄罗斯等地, 在新疆地区作为大戟的替代品使用, 具有泻水逐饮、消肿散结之功效, 用于水肿胀满、痰饮、胸膜炎积水、晚期血吸虫病积水、肝硬化腹水等症, 味苦, 性寒, 有毒^[1]。大戟属 *Euphorbia* L. 是大戟科中最大的一个属, 全球约有 2 000 多种植物, 我国也有 80 多种, 本属植物的特征是含有白色或黄白色乳汁, 对皮肤有刺激性, 本属植物具有重要的药用价值和药理活性, 如狼毒、甘遂、大戟等用于通便、利尿, 常治疗水肿、结核、牛皮癣、疥疮和无名肿毒等症。但目前国内外对准噶尔大戟的化学研究甚少, 发现的成分主要为三萜、甾醇类及酚性成分。为了更好地利

用和开发药用植物资源, 寻找高效低毒的抗癌新成分, 笔者对准噶尔大戟的化学成分进行了研究, 从其乙醇提取物中分离鉴定了 11 个化合物, 分别鉴定为香茅二醇(I)、白桦脂醇(II)、白桦脂酸(III)、齐墩果酸(IV)、7-O- β -谷甾醇(V)、3-甲氧基-4-羟基反式苯丙烯酸正二十八醇酯(VI)、二十八酸(VII)、1-二十八烯(VIII)、24-亚甲基-环阿尔廷醇(IX)、大戟醇(X)、 β -谷甾醇(XI)。其中化合物 I ~ VIII 均为首次从该植物中发现。

1 材料与仪器

准噶尔大戟于 2004 年 7 月采自新疆阿尔泰地区, 经本所李国强副研究员鉴定为大戟科大戟属植物准噶尔大戟 *Euphorbia songarica* Boiss. 的干燥根。Fisher-Johns 熔点测定仪(温度计未校正), Philips

收稿日期: 2007-07-11

作者简介: 林佳(1970—), 女, 副研究员, 主要从事植物化学、中药质量标准及新药研发的研究。

Tel: (010)62899705 E-mail: linjiaxr@yahoo.com.cn

* 通讯作者 徐丽珍 Tel: (010)62899705 Fax: (010)62899715 E-mail: xulizhen2002@hotmail.com

PYE Unicam Pu8800 型紫外光谱仪, VARIAN Inova-600 型核磁共振仪, Zabspec E 型质谱仪。柱色谱用硅胶及薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品, 其他试剂均为分析纯或化学纯, 为北京化工厂产品。

2 提取与分离

准噶尔大戟根 8.5 kg, 粉碎成粗粉, 95% 乙醇室温渗漉提取, 合并渗漉液, 回收乙醇得浸膏 700 g。浸膏加适量水混悬后, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯及正丁醇萃取, 得各萃取部位。取石油醚部分, 通过硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (98:2~0:100) 梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 (CHCl₃-MeOH, 1:1) 纯化, 得到化合物 III~VI、IX~XI; 再取氯仿部分, 通过硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (1:0~0:1) 梯度洗脱后, 再用醋酸乙酯-甲醇 (1:0~0:1) 梯度洗脱, Sephadex LH-20 (CDCl₃-MeOH, 1:1) 纯化和重结晶, 分得化合物 I、II、VI 和 VII。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色片状结晶, mp 132~134 °C, EI-MS m/z : 240 (M^+ , 1), 225 (5), 207 (8), 189 (12), 182 (15), 164 (50), 149 (100); ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.87 (3H, m), 1.12 (3H, s), 1.21 (6H, s), 1.62~1.26 (12H, m), 1.81 (1H, d, J = 13.6 Hz, H-13), 1.92 (1H, d, J = 11.4 Hz, H-4)。以上波谱数据与文献报道的香茅二醇一致^[2]。

化合物 II: 白色针状结晶, mp 230~232 °C, Liebermann Burchard 反应呈阳性, 硫酸乙醇溶液显紫色, EI-MS m/z : 442 (M^+ , 20), 424 (M^+ - 18, 8), 411 (45), 234 (18), 220 (15), 203 (60), 189 (85), 149 (70), 109 (78), 95 (90), 69 (100); ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.80, 0.82, 0.94, 0.97, 0.99, 1.69 (3H×6, s, 6 个特征的甲基质子信号), 4.60 (1H, brs) 和 4.78 (1H, brs) 为末端双键质子信号; ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 38.9 (C-1), 28.0 (C-2), 79.0 (C-3), 38.7 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 34.9 (C-7), 40.7 (C-8), 50.5 (C-9), 37.6 (C-10), 20.9 (C-11), 25.5 (C-12), 37.5 (C-13), 43.0 (C-14), 27.4 (C-15), 30.0 (C-16), 48.6 (C-17), 48.4 (C-18), 49.3 (C-19), 150.4 (C-20), 30.4 (C-21), 34.7 (C-22), 29.7 (C-23), 15.4 (C-24), 16.0 (C-25), 16.1 (C-26), 14.7 (C-27), 56.3 (C-28), 109.7 (C-29), 19.4 (C-30)。以上波谱数据与文献报道的白桦脂醇基本一致^[3]。

化合物 III: 白色针状结晶, mp 257~259 °C, EI-MS m/z : 456 (M^+ , 28), 438 (M^+ - 18, 15), 423 (M^+

- 18 - 15, 10), 411 (10), 302 (5), 248 (35), 207 (50), 189 (100); ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.75, 0.83, 0.94, 0.97, 0.98, 1.68 (3H×6, s, 6 个甲基), 4.61 和 4.74 (各 1H, brs, C=CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 38.8 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.3 (C-4), 55.4 (C-5), 18.3 (C-6), 34.4 (C-7), 40.8 (C-8), 50.5 (C-9), 37.0 (C-10), 20.9 (C-11), 25.5 (C-12), 37.5 (C-13), 42.5 (C-14), 30.5 (C-15), 32.1 (C-16), 56.1 (C-17), 49.0 (C-18), 46.9 (C-19), 150.2 (C-20), 29.7 (C-21), 36.7 (C-22), 28.0 (C-23), 15.4 (C-24), 16.0 (C-25), 16.1 (C-26), 14.7 (C-27), 177.1 (C-28), 109.5 (C-29), 19.4 (C-30)。以上波谱数据与文献报道的白桦脂酸基本一致^[4]。

化合物 IV: 无色针状结晶, mp 287~290 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 硫酸显紫红色斑点, EI-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 波谱数据与文献报道的齐墩果酸基本一致^[4]。

化合物 V: 无色片状结晶, mp 197~200 °C, EI-MS m/z : 428 (M^+ , 100), 399 (M^+ - 29, 10), 287 (8), 245 (20), 227 (12), 152 (20), 95 (22); ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.74 (3H, s, 18-CH₃), 0.78~0.86 (9H, m, 27-CH₃, 28-CH₃ 和 29-CH₃), 0.92~0.94 (3H, d, J = 6.6 Hz, 21-CH₃), 1.38 (3H, s, 19-CH₃), 4.35 (1H, m, H-3), 5.82 (1H, s, H-6); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 38.0 (C-1), 30.2 (C-2), 73.3 (C-3), 40.5 (C-4), 168.4 (C-5), 126.4 (C-6), 200.3 (C-7), 31.8 (C-8), 53.6 (C-9), 38.6 (C-10), 21.0 (C-11), 39.6 (C-12), 42.5 (C-13), 56.0 (C-14), 24.2 (C-15), 28.1 (C-16), 55.9 (C-17), 11.9 (C-18), 19.5 (C-19), 37.1 (C-20), 18.7 (C-21), 34.1 (C-22), 26.1 (C-23), 45.9 (C-24), 29.1 (C-25), 19.0 (C-26), 19.6 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道的 7-O- β -谷甾醇基本一致^[5]。

化合物 VI: 白色结晶, mp 75~77 °C, FeCl₃ 显色阳性, EI-MS m/z : 586 (M^+ , 100), 194 (40), 177 (35), 150 (10), 137 (15); ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.86 (3H, t, J = 6.5 Hz, 37-CH₃), 1.27~1.23 (50H, 宽单峰, 25 个 CH₂), 1.67 (2H, t, J = 7.0 Hz, H-36), 3.91 (3H, s, 甲氧基), 4.17 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-10), 5.81 (1H, s, OH), 6.27 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-8), 6.89 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 7.01 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2), 7.06 (1H, dd, J = 1.5, 8.5 Hz, H-5), 7.58 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-7); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 127.1 (C-1), 109.2 (C-2), 147.8 (C-3), 146.7 (C-

4), 114.7 (C-5), 123.0 (C-6), 144.6 (C-7), 115.7 (C-8), 167.4 (C-9), 64.6 (C-10), 31.9, 29.6, 26.0, 22.7 (26个CH₂), 14.1 (CH₃)。以上波谱数据与文献报道的3-甲氧基-4-羟基反式苯丙烯酸正二十八醇酯一致^[6]。

化合物Ⅶ: 白色粉晶, mp 51~52 °C, EI-MS m/z : 424 (M⁺, 100), 381 (18), 325 (8), 297 (6), 241 (6), 227 (4), 185 (12), 171 (8), 129 (35), 111 (20), 97 (40), 83 (45)。与文献报道的二十八酸一致^[7]。

化合物Ⅷ: 白色固体, EI-MS m/z : 392 (M⁺, 8), 364 (5), 336 (3), 308 (2), 280 (2), 252 (2), 238 (3), 224 (4), 139 (18), 125 (30), 111 (60), 97 (100), 83 (97), 与文献报道的1-二十八烯一致^[7]。

化合物Ⅸ: 白色结晶, mp 121~123 °C, EI-MS m/z : 440 (M⁺, 30), 425 (M⁺ - 15, 48), 422 (M⁺ - 18, 65), 407 (M⁺ - 18 - 15, 80), 300 (48), 203 (50), 109 (80), 95 (100); ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 0.33 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-19a), 0.55 (1H, d, J = 1.3 Hz, H-19b), 0.83 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, d, J = 6.3 Hz, H-21), 0.91 (3H, s, H-28), 0.97 (6H, s, H-18, 29), 1.03 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-27), 1.04 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-26), 4.66 (1H, brs, H-31a), 4.72 (1H, brs, H-31b); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 31.8 (C-1), 30.0 (C-2), 78.8 (C-3), 40.5 (C-4), 47.6 (C-5), 21.4 (C-6), 28.3 (C-7), 47.8 (C-8), 20.1 (C-9), 26.3 (C-10), 26.0 (C-11), 35.7 (C-12), 45.5 (C-13), 48.8 (C-14), 32.9 (C-15), 26.5 (C-16), 52.2 (C-17), 18.0 (C-18), 29.7 (C-19), 36.5 (C-20), 18.4 (C-21),

35.0 (C-22), 31.3 (C-23), 156.4 (C-24), 33.7 (C-25), 21.9 (C-26), 22.0 (C-27), 19.5 (C-28), 25.6 (C-29), 14.2 (C-30), 105.7 (C-31)。以上波谱数据与文献报道的24-亚甲基-环阿尔廷醇基本一致^[7]。

化合物Ⅹ: 白色针状结晶, mp 112~113 °C, EI-MS, ¹H-NMR和¹³C-NMR波谱数据与文献报道的大戟醇基本一致^[8]。

化合物Ⅺ: 无色针晶, mp 137~139 °C, EI-MS m/z : 414 [M]⁺, 396, 381, 329, 303, 273, 255, 231, 213, 199, 161, 145, 107, 95, 57 (100)。与β-谷甾醇的质谱一致, 并与对照品共薄层, R_f值一致。故确定为β-谷甾醇。

致谢: 军事医学科学院仪器测试分析中心代测光谱。

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] Jakupovic J, Ganzer U, Pritschow P, et al. Sesquiterpene lactones and other constituents from *Ursinia species* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(3): 863-880.
- [3] 李巍, 李锐, 李占林, 等. 文冠果果柄的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2005, 22(5): 345-347.
- [4] 胡金锋, 叶仲林, 沈凤嘉. 云南甘草中新三萜成分的研究 [J]. 药学报, 1995, 30(1): 27-33.
- [5] Guerriero A, Ambrosio M D, Pietra F, et al. Pteridines, sterols, and indole derivatives from the lithistid sponge *Corallistes undulatus* of the coral sea [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(11): 1962-1970.
- [6] Fomum Z T, Ayafor F, Wandji J, et al. Erythrinasin, an ester from three *erythrina* species [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(3): 757-759.
- [7] 丛浦珠, 苏克曼. 分析化学手册-质谱分册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [8] 丁毅力, 刘育亭. 准噶尔大戟脂溶性成分的研究 [J]. 中草药, 1992, 23(11): 570-572.

空心莲子草化学成分研究

马卓^{1,2}, 李琼垠¹, 范文乾¹, 方念伯, 刘焱文^{1*}

(1. 湖北中医学院, 湖北 武汉 430061; 2. 湖北工业大学生物工程学院, 湖北 武汉 430068)

摘要: 目的 研究空心莲子草 *Alternanthera philoxeroides* 的化学成分。方法 采用硅胶、Toyopearl HW-40, Sephadex LH-20 柱色谱对该植物有效部位进行分离、纯化, 根据波谱数据分析确定化合物结构。结果 从空心莲子草乙醇提取物的石油醚萃取层中分离得到12个化合物, 分别为环桉烯醇(I)、24-亚甲基环阿尔廷醇(II)、十八烷酸(III)、二十四烷酸(IV)、齐墩果酸(V)、熊果酸(VI)、(24R)-5A-豆甾烷-3,6-二酮(VII)、豆甾烷-22-烯-3,6-二酮(VIII)、α-菠甾醇(IX)、β-谷甾醇(X)、(22E, 20S, 24R)-5α-8α-桥二氧-麦角甾烷-6,22-二烯-3β-醇(XI)、豆甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(XII)。结论 化合物IV、VI~VIII均为首次从该植物中分离得到。

收稿日期: 2007-08-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30470194)

作者简介: 马卓(1962-), 女, 在读博士, 从事新药开发及药物制剂研究。E-mail: mazhuo001789@sina.com

* 通讯作者 刘焱文 E-mail: ywLiu@public.wh.hb.cn