

宽叶大戟中黄酮类化学成分的研究

张雷红¹, 江永南¹, 罗懿斌¹, 叶文才^{2*}

(1. 广东食品药品职业学院, 广东 广州 510520; 2. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632)

摘要:目的 对宽叶大戟 *Euphorbia latifolia* 的化学成分作进一步的分离和鉴定。方法 采用色谱分离技术进行分离纯化, 通过波谱分析鉴定其结构。结果 从宽叶大戟中分离并鉴定了 10 个黄酮类成分, 分别为山柰甲黄素(kaempferide,), 槲皮素-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷(querctetrin-3-O- α -L-rhamnopyranoside,), 山柰甲黄素-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷(kaempferide-3-O- α -L-rhamnopyranoside,), 山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖醛酸乙酯(kaempferol-3-O- β -D-glucuronide ethyl ester,), 山柰酚-3-O- β -D-芸香糖苷[kaempferol-3-O- β -D-(6''-O- α -L-rhamnopyranosyl) glucopyranoside,], 山柰酚-7-O- α -L-吡喃鼠李糖苷(kaempferol-7-O- α -L-rhamnopyranoside,), 槲皮素-3-O- β -D-吡喃半乳糖苷(querctetrin-3-O- β -D-galactopyranoside,), 山柰酚-3-O- β -D-吡喃半乳糖苷(kaempferol-3-O- β -D-galactopyranoside,), 小麦黄素(tricin,), 小麦黄素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(tricin-7-O- β -D-glucopyranoside,)。结论 化合物 ~ 均为首次从宽叶大戟中分离得到。

关键词:宽叶大戟; 大戟科; 黄酮类化合物

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)03-0366-03

宽叶大戟 *Euphorbia latifolia* Meyer ex Ledeb. 为大戟科大戟属多年生草本植物, 产于新疆伊犁、塔城至哈巴河, 生于海拔 1 000 ~ 1 500 m 河谷、草甸、林缘及灌丛, 分布于中亚和俄罗斯的西西伯利亚^[1]。本课题组对宽叶大戟化学成分作了系统研究^[2], 在醋酸乙酯部位及正丁醇部位得到 10 个黄酮类化合物, 经理化常数及波谱数据鉴定为: 山柰甲黄素(kaempferide,), 槲皮素-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷(querctetrin-3-O- α -L-rhamnopyranoside,), 山柰甲黄素-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷(kaempferide-3-O- α -L-rhamnopyranoside,), 山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖醛酸乙酯(kaempferol-3-O- β -D-glucuronide ethyl ester,), 山柰酚-3-O- β -D-芸香糖苷[kaempferol-3-O- β -D-(6''-O- α -L-rhamnopyranosyl) glucopyranoside,], 山柰酚-7-O- α -L-吡喃鼠李糖苷(kaempferol-7-O- α -L-rhamnopyranoside,), 槲皮素-3-O- β -D-吡喃半乳糖苷(querctetrin-3-O- β -D-galactopyranoside,), 山柰酚-3-O- β -D-吡喃半乳糖苷(kaempferol-3-O- β -D-galactopyranoside,), 小麦黄素(tricin,), 小麦黄素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(tricin-7-O- β -D-glucopyranoside,)。化合物 ~ 均为首次从该植物中获得。

1 仪器、试剂及药材

X-4 显微熔点仪; Nicolet Impact 410 型红外

光谱仪(KBr 压片); Bruker Avance 500 型核磁共振仪; ESI-MS 用 HP 1100 HPLC/ESI 液质联用仪。柱色谱用硅胶及高效薄层板为青岛海洋化工厂出品。所有化学试剂为化学纯和分析纯。

实验药材经新疆药物研究所研究员张彦福鉴定为宽叶大戟 *E. latifolia* Meyer ex Ledeb. 药材标本存放于中国药科大学天然药物化学教研室。

2 提取分离

宽叶大戟全草 20 kg, 粉碎, 95% 工业乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩得稠浸膏 1.5 kg。加水混悬, 依次用石油醚(60 ~ 90)、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 得醋酸乙酯部分 220 g、正丁醇部分 350 g。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得到化合物(50 mg)、(87 mg); 正丁醇部分经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 得到化合物(25 mg)、(100 mg)、(120 mg)、(80 mg)、(56 mg)、(60 mg)、(130 mg)、(55 mg)。

3 结构鉴定

化合物 : 黄色针状结晶, mp 255 ~ 258 。盐酸-镁粉反应呈阳性, 三氯化铁反应阳性。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 12.79(1H, br s, 5-OH), 8.00(2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 7.01(2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.48(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8),

* 收稿日期: 2008-05-12

作者简介: 张雷红(1968—), 女, 药理学博士, 吉林人, 2006年毕业于中国药科大学, 主要从事天然药物化学研究工作。

Tel: (020) 28854910 E-mail: zhangleihong@163.com

* 通讯作者 叶文才 Tel: (020) 85228369 E-mail: chywc@yahoo.com.cn

6.25 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.87 (3H, s, -OCH₃)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 179.5 (C-4), 165.0 (C-4'), 163.0 (C-7), 160.9 (C-9), 158.7 (C-5), 156.7 (C-2), 139.2 (C-3), 131.2 (C-2', 6'), 122.7 (C-1'), 116.4 (C-3', 5'), 105.9 (C-10), 99.4 (C-6), 94.5 (C-8), 60.2 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道^[3]一致, 因此化合物鉴定为山柰甲黄素。

化合物: 黄色粉末, mp 182~184。盐酸-镁粉反应呈阳性, 三氯化铁反应阳性。Molish 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 420, 1 656, 1 605, 1 575, 1 499, 1 456。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 7.30 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.25 (1H, dd, $J = 2.1, 8.3$ Hz, H-5'), 6.87 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6'), 6.37 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 6.20 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 5.27 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-1''), 3.10~4.00 (糖基上氢), 0.82 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, -CH₃)。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.8 (C-4), 164.1 (C-7), 161.2 (C-5), 157.4 (C-9), 156.6 (C-2), 148.4 (C-4'), 145.2 (C-3'), 134.4 (C-3), 121.2 (C-6'), 120.9 (C-1'), 104.2 (C-10), 101.9 (C-1'), 98.7 (C-6), 93.7 (C-8), 71.3 (C-4'), 70.7 (C-3'), 70.4 (C-2'), 70.1 (C-5'), 17.5 (C-6')。以上波谱数据与文献报道^[4]一致, 因此化合物鉴定为槲皮素-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物: 黄色粉末, mp > 300。盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.75 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.29 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-1'' of rha), 3.36 (3H, s, OMe), 0.79 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, -CH₃ of rha), 3.10~4.91 (4H, 糖基上其他氢)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.6 (C-4), 164.1 (C-7), 161.2 (C-4'), 159.9 (C-5), 157.1 (C-9), 156.4 (C-2), 134.2 (C-3), 130.5 (C-2', 6'), 120.4 (C-1'), 115.3 (C-3', 5'), 104.1 (C-10), 101.7 (C-1'), 98.6 (C-6), 93.7 (C-8), 71.8 (C-4'), 71.1 (C-3'), 70.5 (C-2'), 70.2 (C-5'), 54.7 (OMe), 17.4 (CH₃)。以上波谱数据与文献报道^[5]一致, 因此化合物鉴定为山柰甲黄素-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物: 黄色粉末, mp 208。盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.02 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'),

6.87 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 4.01 (2H, dd, $J = 7.1, 7.1$ Hz, CH₂), 1.09 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, -CH₃), 5.28 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-1'' of glucuronide), 3.10~3.40 (m, 糖基上其他氢)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.1 (C-4), 168.3 (C-6'), 164.2 (C-7), 161.0 (C-5), 160.0 (C-4'), 156.6 (C-2), 156.3 (C-9), 133.0 (C-3), 130.8 (C-2', 6'), 120.5 (C-1'), 115.0 (C-3', 5'), 103.9 (C-10), 101.5 (C-1'), 98.7 (C-6), 93.6 (C-8), 75.6 (C-5'), 75.4 (C-3'), 73.8 (C-4'), 71.3 (C-2'), 60.5 (CH₃ CH₂O), 13.7 (CH₃)。以上波谱数据与文献报道^[6]一致, 因此化合物鉴定为山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖醛酸乙酯。

化合物: 黄色粉末, mp 223~225。盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 595 [M + H]⁺。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 420, 1 658, 1 605, 1 560, 1 508, 1 280, 1 210, 1 062, 912。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.55 (5-OH), 7.98 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.31 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1'' of glc), 4.49 (1H, br s, H-1'' of rha), 0.98 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, -CH₃)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.3 (C-4), 164.0 (C-7), 161.1 (C-5), 159.8 (C-4'), 156.8 (C-9), 156.4 (C-2), 133.2 (C-3), 120.8 (C-1'), 115.0 (C-3'), 103.9 (C-10), 98.6 (C-6), 93.7 (C-8), 101.3 (C-1'), 76.3 (C-3'), 75.7 (C-5'), 74.1 (C-2'), 70.3 (C-4'), 66.8 (C-6'), 100.7 (C-1'''), 71.8 (C-4'''), 70.5 (C-3'''), 69.9 (C-2'''), 68.2 (C-5'''), 17.6 (C-6''')。以上波谱数据与文献报道^[7]一致, 因此化合物鉴定为山柰酚-3-O- β -D-芸香糖苷。

化合物: 黄色针状结晶, mp 237~240。盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 431 [M - H]⁻。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 417, 2 923, 1 656, 1 593, 1 496, 1 357, 1 168, 970, 838, 595。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 8.11 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.76 (1H, s, H-8), 6.44 (1H, s, H-6), 5.56 (1H, s, H-1'), 1.27 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6')。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 175.8 (C-4), 161.6 (C-5), 160.6 (C-7), 159.0 (C-4'), 156.1 (C-9), 147.1 (C-2), 135.8 (C-3), 129.1 (C-2', 6'), 121.8 (C-1'), 114.6 (C-3', 5'), 104.5 (C-10), 98.2 (C-1'), 98.1 (C-6),

93.6(C-8), 71.9(C-4'), 70.4(C-3'), 70.0(C-2'), 69.5(C-5'), 16.3(C-6')。以上波谱数据与文献报道^[8]一致,因此化合物 鉴定为山柰酚-7-O- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 :黄色粉末, mp 233~235。盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性。ESFMS m/z : 463 $[M-H]^-$ 。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 370, 1 660, 1 495, 1 362, 1 200, 1 060, 800, 595。¹H-NMR(400 MHz, CD_3OD) δ : 7.85(1H, s, H-2'), 7.58(1H, d, J = 8.1 Hz, H-6'), 6.86(1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.37(1H, s, H-8), 6.17(1H, s, H-6), 5.15(1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 3.23~3.74(6H, m, H-2''~6')。¹³C-NMR(100 MHz, CD_3OD) δ : 179.4(C-4), 166.0(C-7), 163.0(C-5), 159.0(C-2), 158.4(C-9), 149.8(C-4'), 145.7(C-3'), 135.8(C-3), 123.0(C-6'), 122.9(C-1'), 177.8(C-5'), 116.1(C-2'), 105.5(C-10), 104.1(C-1'), 99.9(C-6), 94.7(C-8), 77.1(C-5'), 75.1(C-3'), 73.2(C-2'), 70.0(C-4'), 62.0(C-6')。以上数据与文献报道^[9]一致,因此化合物 鉴定为槲皮素-3-O- β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物 :黄色粉末, mp 231~233。盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性。ESFMS m/z : 447 $[M-H]^-$ 。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 455, 3 177, 1 656, 1 590, 1 500, 1 264, 798。¹H-NMR(400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.57(1H, s, 5-OH), 10.75(1H, s, 7-OH), 10.16(1H, s, 4'-OH), 8.06(2H, d, J = 7.1 Hz, H-2', 6'), 6.86(2H, d, J = 7.1 Hz, H-3', 5'), 6.42(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.37(1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 3.46~5.06(6H, m, H-2''~6')。¹³C-NMR(100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 177.4(C-4), 164.2(C-7), 161.1(C-5), 159.8(C-4'), 156.3(C-9), 156.2(C-2), 133.2(C-3), 130.8(C-2', 6'), 120.7(C-1'), 114.9(C-3', 5'), 103.8(C-10), 101.7(C-1'), 98.6(C-6), 93.6(C-8), 75.6(C-5'), 73.1(C-3'), 71.1(C-2'), 67.8(C-4'), 60.1(C-6')。以上数据与文献报道^[10]一致,因此化合物 鉴定为山柰酚-3-O- β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物 :黄色粉末, mp 291~292。盐酸-镁粉反应呈阳性。ESFMS m/z : 353 $[M+Na]^+$ 。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 409, 1 655, 1 611, 1 507, 1 360, 1 265, 1 119, 835。¹H-NMR(400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.33(2H, s, H-2', 6'), 6.98(1H, s, H-3), 6.56(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.88(6H, s, 3', 5'-OMe)。¹³C-NMR(100

MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 181.7(C-4), 164.0(C-7), 163.6(C-2), 161.3(C-9), 157.3(C-5), 148.1(C-3', 5'), 139.8(C-4'), 120.3(C-1'), 104.4(C-2', 6'), 103.7(C-3), 98.7(C-6), 94.1(C-8), 56.3(3', 5'-OMe)。以上数据与文献报道^[11]一致,因此化合物 鉴定为小麦黄素。

化合物 :黄色粉末, mp 247~249。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性, Molish 反应阳性。ESFMS m/z : 491 $[M-H]^+$ 。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 378, 1 655, 1 598, 1 490。¹H-NMR(400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.96(1H, s, 5-OH), 9.39(1H, s, 4'-OH), 7.37(2H, s, H-2', 6'), 7.09(1H, s, H-3), 6.94(1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.46(1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.05(1H, d, J = 7.3 Hz, H-1'), 3.88(6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.27~3.46(糖基上其他氢)。¹³C-NMR(100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 182.1(C-4), 164.1(C-2), 164.0(C-4'), 163.0(C-7), 161.1(C-9), 156.9(C-5), 148.2(C-5'), 148.2(C-3'), 140.0(C-1'), 120.2(C-10), 105.4(C-6'), 104.5(C-2'), 103.8(C-3), 100.1(C-1'), 99.5(C-6), 95.3(C-8), 76.5(C-3'), 77.4(C-5'), 73.1(C-2'), 69.6(C-4'), 60.6(C-6'), 56.4(-OCH₃)。以上数据与文献报道^[12]一致,因此化合物 鉴定为小麦黄素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖糖苷。

参考文献:

- [1] 钱崇澍, 陈焕镛. 中国植物志 [M]. 第34卷. 北京: 科学出版社, 1997.
- [2] 张雷红, 张现涛, 叶文才, 等. 宽叶大戟化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18: 58-60.
- [3] 丘鹰昆, 吉川雅之, 李育浩, 等. 仙人掌肉质茎成分的分离与结构鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(4): 267-268.
- [4] 冯子明, 王映红, 张培成. 马银花的化学成分研究 [J]. 药学报, 2005, 40(2): 150-152.
- [5] Bilal A R, Palme E, Marsili A, et al. A flavonol glycoside from *Agrimonia eupatoria* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(4): 1078-1079.
- [6] Nawwar M A M, Souleman A M A, Buddrus J. Flavonoids of the flowers of *Tamarix Nilotica* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(10): 2347-2349.
- [7] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 第7卷. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [8] Arisawa M, Minabe N, Saeki R, et al. Flavonoids of *Chenopodium ambrosioides* L. [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1971, 91(5): 552.
- [9] Markham K R, Terna B, Stanley R, et al. ¹³C-NMR studies of flavonoids . naturally occurring flavonoids glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34(9): 1389-1397.
- [10] 郑莹, 李绪文, 桂明玉, 等. 三七茎叶黄酮类成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(3): 176-178.
- [11] Mitsuru W. Antioxidative phenolic compounds from Japanese banyard millet (*Echinochloa utilis*) grains [J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47(11): 4500-4505.
- [12] 尚明英, 蔡少青, 韩健, 等. 中药葫芦巴的黄酮类成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(10): 614-615.