

与文献数据<sup>[22]</sup>对照, 鉴定为 4-muurolene-3,10-diol。

化合物 15: 白色针晶(石油醚-丙酮), mp 138~139; Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 表明为甾体类化合物; TLC 中其 R<sub>f</sub> 值与 -谷甾醇对照品的一致, 且与其混合熔点不下降, 故化合物 15 鉴定为 -谷甾醇(-sitosterol)。

致谢: 感谢中国科学院昆明植物研究所李幼年博士及杜雪、云南省烟草科学研究院杨光宇老师、中国科学院成都生物研究所李国友博士、成都有机研究所梅任强博士给予的帮助!

参考文献:

[1] 中国药典[S]. 一部. 2005.  
 [2] Xie C, Veitch N C, Houghton P J. Flavone C-glycosides from *Viola yedoensis* Makino [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(10): 1204-1207.  
 [3] 肖永庆, 毕俊英, 刘晓宏, 等. 地丁化学成分的研究[J]. *植物学报*, 1987, 29(5): 352-356.  
 [4] 杨鹏鹏, 闫福林, 梁一兵, 等. 紫花地丁化学成分的研究[J]. *新乡医学院学报*, 2008, 2(25): 185-187.  
 [5] Wang C K, Colgrave M L, Gustafson K R, et al. Anti-HIV Cyclotides from the Chinese medicinal herb *Viola yedoensis* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71: 47-52.  
 [6] Ngan F, Chang R S, Tabba H D, et al. Isolation, purification and partial characterization of an active anti-HIV compound from the Chinese medicinal herb *Viola yedoensis* [J]. *Antivir Res*, 1988, 10: 106-107.  
 [7] 黄海, 胡昕. 一种脂肪酶激活剂的性质的初步研究[J]. *上海大学学报: 自然科学版*, 1999, 5(3): 249-251.  
 [8] 陈胡兰, 汤沛然, 陈兴. 紫花地丁抗炎及体外抑菌作用有效部位的筛选研究[J]. *成都中医药大学学报*, 2008, 31(2): 52-53.  
 [9] 刘莹, 李喜凤, 刘艾林, 等. 细纹香薷叶的化学成分研究[J]. *中草药*, 2009, 40(9): 1356-1359.

[10] 中国科学院上海药物研究所植物室. 黄酮体化合物鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社, 1981.  
 [11] 孙丽仁, 何明珍, 冯育林, 等. 山蜡梅叶的化学成分研究[J]. *中草药*, 2009, 40(8): 1214-1216.  
 [12] Buschi C A, Pomilio A B. Isorhamnetin 3-O-robinobioside from *Gomphrena matroana* [J]. *J Nat Prod*, 1982, 45: 557.  
 [13] 邹海艳, 屠鹏飞. 珍珠菜的化学成分研究[J]. *中草药*, 2009, 40(5): 704-708.  
 [14] Herz W, Gbaja S, Bhat S V, et al. Dihydroflavonols and other flavonoids of *Eupatorium* species [J]. *Phytochemistry*, 1972, 11(11): 2859-2863.  
 [15] Alexander I G, Viaran J M, Noreen B O. Coumarins from two *Coleonema* species [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26: 257.  
 [16] 陈德昌. 中药化学对照品工作手册[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1999.  
 [17] Mccalla D R, Neish A C. Biosynthesis of phenolic cinnamic acids [J]. *Canad J Biochem Physiol*, 1959, 37(4): 537-547.  
 [18] Nakata T, Tanaka T, Oishi T. Stereoselective reduction of alpha-hydroxy ketones [J]. *Tetrahed Lett*, 1983, 24: 2653-2656.  
 [19] 罗永明, 刘爱华, 余邦伟, 等. 中药草珊瑚的化学成分研究[J]. *中国药学杂志*, 2005, 40(17): 1296.  
 [20] Wilson S C, Howard P W, Forrow S M, et al. Design, synthesis, and evaluation of a novel sequence-selective epoxide-containing DNA cross-linking agent based on the pyrrolo [2, 1-c] [1, 4] benzodiazepine system [J]. *J Med Chem*, 1999, 42(20): 4028-4041.  
 [21] Gordon M, Haskins F A, Mitchell H K. Growth-promoting properties of quinic acid [J]. *Proc Nat Acad Sci USA*, 1950, 36: 427-430.  
 [22] Kuo Y H, Cheng Y S, Lin Y T. Extractive components from the wood of Taiwan cryptomerioides: three new sesquiterpene alcohols, muurolar-3-en-9-beta-ol-2-one, nuurolane-2.alpha., 9.beta.-diol-3-ene, and muurolane-2.beta., 9.beta.-diol-3-ene [J]. *Tetrahedron Lett*, 1969, 28: 2375-2377.

## 甘遂化学成分的研究

吴晓磊<sup>1</sup>, 潘勤<sup>2</sup>

(1. 天津中医药大学, 天津 300193; 2. 天津中新药业研究中心, 天津 300457)

**摘要:** 目的 研究甘遂 *Euphorbia kansui* 中的化学成分。方法 利用反复硅胶色谱柱进行分离纯化, 通过理化性质和波谱分析鉴定化合物结构。结果 分离并鉴定了 11 个化合物, 分别为 cynandione A (1)、5-羟甲基-糠醛 (2)、东莨菪亭 (3)、阿魏酸二十八烷醇酯 (4)、-谷甾醇-3-O-6-硬脂酰葡萄糖苷 (5)、大戟醇 (6)、-谷甾醇 (7)、3-O-benzoyl-13-O-dodecanoylingenol (8)、20-O-(2, 3-dimethylbutanoyl)-13-O-dodecanoylingenol (9)、3-O-(2, 3-dimethylbutanoyl)-13-dodecanoylingenol (10)、3-O-(2 E, 4 Z-decadienoyl) ingenol (11)。结论 化合物 1 为首次从大戟科中分离得到; 化合物 2~5 为首次从甘遂中分离得到。利用多种 2D-NMR 首次对化合物 8~11 的全部 NMR 数据进行了归属。

**关键词:** 甘遂; cynandione A; 2D-NMR

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)06-0877-05

甘遂为大戟科植物甘遂 *Euphorbia kansui* T. N. Liou ex T. P. Wang 的干燥块根, 研究表明, 甘遂具有抗生育、抗白血病、抗病毒、抗肿瘤和促进神经生长等作用, 目前已报道从甘遂中分离并鉴定出 40 多个化合物, 其中以三萜、巨大戟二萜醇 (ingenol) 型和假白榄酮 (jatrophane) 型二萜为主<sup>[1]</sup>。为进一步研究甘遂的功效, 本实验继续对其化学成分进行了研究, 从甘遂中分离出 11 个化合物, 分别为 cynandione A (1)、5-羟甲基-糠醛 (2)、东莨菪亭 (3)、阿魏酸二十八烷醇酯 (4)、-谷甾醇-3-*O*-硬脂酰葡萄糖苷 (5)、大戟醇 (6)、-谷甾醇 (7)、3-*O*-benzoyl-13-*O*-dodecanoylingenol (8)、20-*O*-(2, 3-dimethylbutanoyl)-13-*O*-dodecanoylingenol (9)、3-*O*-(2, 3-dimethylbutanoyl)-13-dodecanoylingenol (10)、3-*O*-(2 *E*, 4 *Z*-decadienoyl) ingenol (11), 其中化合物 1 为首次从大戟科中分离得到; 化合物 2~5 为首次从甘遂中分离得到, 利用多种 2D-NMR 技术对化合物 8~11 的全部 NMR 数据首次进行了归属。

### 1 仪器和试剂

Bruker Avance AV400 (400 MHz), Bruker DPX500 (500 MHz) 核磁共振仪, 超低温探头, TMS 为内标; V G20-250 型电子轰击质谱 (EFMS); Waters Macro 2000 三重四极串联质谱 (ES/MS-MS); 熔点采用 PHMK77/1424 显微熔点测定仪测定; 柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂生产。所用试剂均为分析纯。

### 2 提取和分离

甘遂药材 20 kg, 95% 乙醇回流提取, 提取液减压浓缩得浸膏, 浸膏以水溶解, 用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇依次萃取, 回收溶剂, 分别得到石油醚部分浸膏 (280 g)、醋酸乙酯部分浸膏 (12 g)。醋酸乙酯部分经硅胶反复柱色谱 (氯仿-丙酮梯度洗脱)、重结晶等方法, 分别得到化合物 1 (200 mg)、2 (62 mg)、3 (23 mg)、11 (13 mg); 石油醚部分经硅胶反复柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱)、重结晶等方法, 分别得到化合物 4 (200 mg)、5 (14 mg)、6 (42 mg)、7 (100 mg)、8 (60 mg)、9 (30 mg)、10 (110 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1: 黄色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 192~194, UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm: 280, 易溶于丙酮、甲醇, 微溶于氯仿, 薄层色谱后用浓硫酸-香草醛溶液喷雾并加热显红色。EFMS  $m/z$ : 302 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD) : 2.18 (3H, s), 2.56 (3H, s), 6.50 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.80 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz), 6.94

(1H, d,  $J = 9.0$  Hz), 7.79 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD) : 26.29, 30.86, 108.69, 113.07, 114.43, 118.16, 120.33, 121.66, 127.75, 133.93, 149.02, 152.27, 163.65, 163.71, 204.54, 207.32。上述数据与文献数据<sup>[2]</sup>一致, 故化合物 1 鉴定为 cynandione A (2,3-diacetyl-2,3,6,6-tetrahydroxybiphenyl)。

化合物 2: 浅黄色油状物。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 9.57 (1H, s), 7.22 (1H, d,  $J = 3.70$  Hz), 6.52 (1H, d,  $J = 3.35$  Hz), 4.72 (2H, s)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 177.7, 160.7, 152.3, 122.8, 109.9, 57.5。以上波谱数据与文献报道<sup>[3]</sup>一致, 鉴定化合物 2 为 5-羟甲基-糠醛 (5-hydroxymethylfurfural)。

化合物 3: 白色针晶 (石油醚), mp 200~202, 易溶于氯仿, 溶于甲醇。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 7.57 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-4), 6.90 (1H, s, H-8), 6.82 (1H, s, H-6), 6.27 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-3), 6.13 (1H, br s, 7-OH), 3.93 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 161.4, 150.3, 149.7, 144.0, 143.2, 107.5, 103.2, 56.4 (6-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与东莨菪亭的文献数据<sup>[4]</sup>一致, 因此鉴定化合物 3 为东莨菪亭 (scopoletin)。

化合物 4: 白色晶体 (石油醚), mp 80~82。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 7.01 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.89 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 7.05 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, H-6), 7.59 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7), 6.27 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8), 3.91 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 5.84 (1H, s, OH), 4.17 (2H, t,  $J = 6.6$  Hz, 1-CH<sub>2</sub>), 1.23~2.24 (多个 H), 0.86 (3H, t,  $J = 6.0$  Hz, 28-CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 127.0 (C-1), 109.3 (C-2), 147.9 (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), 55.9 (OCH<sub>3</sub>), 64.6 (C-1), 32.0 (C-2), 26.0 (C-3), 29.3~29.7 (C-4~25), 28.7 (C-26), 22.7 (C-27), 14.1 (C-28)。以上数据与阿魏酸二十八烷醇酯的文献数据<sup>[5]</sup>一致, 因此鉴定化合物 4 为阿魏酸二十八烷醇酯 (octacosyl ferulate)。

化合物 5: 白色粉末, 易溶于氯仿。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 0.63 (3H, s), 0.78~0.96 (15H, s, CH<sub>3</sub> × 5), 4.31 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1), 4.30 (2H, m,  $J = 12.4, 2.4$  Hz, H-6), 5.33 (1H, H-6)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 174.3, 140.3, 122.1, 101.3, 79.8, 76.7, 73.8, 73.4, 70.3, 64.0, 56.8, 56.1, 50.1, 45.8, 42.3, 39.8, 39.1, 36.7, 36.2, 32.0,

31. 9, 29. 1 ~ 29. 8, 25. 0, 23. 1, 22. 7, 19. 8, 19. 4, 19. 0, 18. 8, 14. 2, 12. 0, 11. 9。以上数据与文献数据<sup>[6]</sup>一致,因此鉴定化合物5为-谷甾醇-3-O-6-硬脂酰葡萄糖苷(sitosterol-3-O-6-stearoyl-*D*-glucopyranoside)。

化合物6:白色针晶(石油醚), mp 105 ~ 107, EFMS  $m/z$ : 426[M<sup>+</sup>]<sup>1</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 5. 07 (1H, m, H-24), 3. 22 (1H, dd, *J* = 11. 7, 4. 8 Hz, H-3), 1. 66, 1. 58, 0. 98, 0. 93, 0. 85, 0. 78, 0. 73 (各3H, s, CH<sub>3</sub> ×7), 0. 84 (3H, d, *J* = 6. 3 Hz, 21-CH)。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 35. 2 (C-1), 27. 9 (C-2), 79. 0 (C-3), 38. 9 (C-4), 50. 9 (C-5), 18. 9 (C-6), 27. 9 (C-7), 133. 5 (C-8), 134. 0 (C-9), 37. 2 (C-10), 21. 5 (C-11), 28. 1 (C-12), 44. 1 (C-13), 50. 0 (C-14), 30. 9 (C-15), 29. 8 (C-16), 49. 1 (C-17), 15. 4 (C-18), 20. 1 (C-19), 5. 9 (C-20), 18. 9 (C-21), 37. 2 (C-22),

24. 7 (C-23), 125. 2 (C-24), 130. 9 (C-25), 17. 7 (C-26), 25. 7 (C-27), 24. 5 (C-28), 27. 9 (C-29), 15. 5 (C-30)。以上数据与大戟醇的文献数据<sup>[7]</sup>一致,因此鉴定化合物6为大戟醇(euphol)。

化合物7:白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 132 ~ 134, 易溶于氯仿, 溶于石油醚。EFMS  $m/z$ : 414[M<sup>+</sup>]。与-谷甾醇对照品进行薄层色谱对照, 斑点一致。与-谷甾醇对照品进行混合熔点测试, 熔点未下降。因此, 鉴定化合物7为-谷甾醇(-sitosterol)。

化合物8:无色油状物, 质谱确定相对分子质量为650(C<sub>39</sub>H<sub>54</sub>O<sub>8</sub>), UV<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 264, 227。易溶于氯仿, 微溶于甲醇, 薄层色谱后用浓硫酸-乙醇溶液喷雾并加热显深黑色。NMR与文献数据<sup>[8]</sup>相比较确定为3-O-benzoyl-13-O-dodecanoylgingenol, 并对其NMR数据进行了归属(表1和2)。

表1 化合物8~11的<sup>1</sup>H-NMR核磁共振数据[CDCl<sub>3</sub>, TMS, (J = Hz)]

Table 1 <sup>1</sup>H-NMR Spectral data of compounds 8 - 11 [CDCl<sub>3</sub>, TMS, (J = Hz)]

碳位	8 <sup>a</sup>	9 <sup>b</sup>	10 <sup>b</sup>	11 <sup>b</sup>
1	6. 08 d (1. 2)	5. 86 d (1. 2)	5. 97 brs	6. 01 d (1. 6)
3	5. 75 brs	4. 40 brs	5. 43 brs	5. 56 s
5	4. 11 brs	3. 64 brs	4. 01 brs	4. 02 s
7	6. 00 d (3. 2)	6. 03 d (4. 0)	5. 97 brs	6. 03 m
8	4. 08 dd (9. 6, 3. 2)	4. 00 brd (12. 4)	4. 06 brs	4. 06 brd (4. 4)
11	2. 41 m	2. 41 m	2. 57 m	2. 50 m
12a	2. 70 m	2. 68 brd (14. 0)	2. 66 brd (16. 4)	2. 21 m
12b	2. 21 m	2. 15 m	2. 18 m	1. 72 m
13				0. 68 m
14	1. 23 m	1. 23 m	1. 17 d (7. 2)	0. 91 m
16	1. 01 s	1. 04 s	1. 01 s	1. 02 s
17	1. 11 s	0. 85 s	1. 14 s	1. 05 s
18	1. 02 d (6. 4)	0. 92 d (6. 8)	0. 87 d (6. 8)	0. 96 d
19	1. 82 brs	1. 81 brs	1. 73 brs	1. 77 brs
20a	4. 17 d (3. 0)	4. 68 d (12. 8)	4. 06 brs	4. 16 brs
20b		4. 52 d (12. 8)		
	3-OBz	3, 4, 5-OH	3-R	3-R
2	6. 8. 00 dd (5. 6, 0. 8)	3. 45 s, 4. 18 brs	2 2. 26 m	2 5. 92 d (15. 2)
3	5. 7. 45 dd (6. 0, 5. 6)	13-R	3 1. 86 m	3 7. 66 dd (15. 2, 11. 6)
4	7. 58 brt (6. 0)	2 2. 19 m	4 0. 90 d (6. 8)	4 6. 09 dd (11. 6, 11. 2)
	13-R	3 1. 52 m	5 0. 92 d (6. 8)	5 5. 89 m
2	2. 18 t	4 1. 23 m	6 1. 09 d (6. 8)	6 2. 26 m
3	1. 52 m	5 1. 23 m	13-R	7 1. 39 m
4	1. 23 m	6 1. 23 m	2 2. 17 t (7. 2)	8 1. 26 m
5	1. 23 m	7 1. 23 m	3 1. 51 m	9 1. 28 m
6	1. 23 m	8 1. 23 m	4 1. 20 m	10 0. 87 t (6. 8)
7	1. 23 m	9 1. 23 m	5 1. 20 m	4, 20-OH 3. 52 brs
8	1. 23 m	10 1. 23 m	6 1. 20 m	5-OH 3. 05 brs
9	1. 23 m	11 1. 25 m	7 1. 20 m	
10	1. 23 m	12 0. 85 m	8 1. 20 m	
11	1. 25 m	20-R	9 1. 20 m	
12	0. 86 t (5. 2)	2 2. 22 m	10 1. 20 m	
20-OH	2. 57 s	3 1. 86 m	11 1. 20 m	
4-OH	3. 65 s	4 0. 85 m	12 0. 83 t (6. 8)	
5-OH	4. 56 brs	5 0. 85 m	4, 5, 20-OH	
		6 1. 05 d (6. 8)	3. 67, 3. 65, 3. 63 brs	

a: <sup>1</sup>H-NMR 500 MHz; b: <sup>1</sup>H-NMR 400 MHz

表 2 化合物 8~11 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 核磁共振数据  
[ $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (J = Hz)]

Table 2  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectral data of compounds  
8-11 ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$ )

碳位	8 <sup>c</sup>	9 <sup>d</sup>	10 <sup>d</sup>	11 <sup>d</sup>	
1	131.8	128.8	131.4	132.1	
2	136.3	139.4	136.3	136.0	
3	83.3	80.2	82.4	82.6	
4	84.7	84.0	84.6	84.8	
5	76.8	73.8	76.4	76.8	
6	139.4	137.4	139.7	139.1	
7	127.5	126.9	127.0	128.5	
8	42.7	43.2	42.6	43.5	
9	205.9	206.1	206.2	206.9	
10	71.9	72.6	71.7	71.9	
11	37.6	38.6	37.5	38.5	
12	35.2	35.0	34.9	31.2	
13	69.0	68.9	69.1	23.3	
14	28.3	28.2	28.1	23.0	
15	30.3	30.2	30.4	24.0	
16	22.4	22.4	22.4	28.5	
17	16.7	16.6	16.8	15.6	
18	18.3	18.4	19.2	17.3	
19	15.5	15.4	15.5	15.6	
20	67.3	65.9	67.1	67.4	
	3-R	13-R	3-R	3-R	
CO	167.3	174.2	177.7	168.0	
COPh		34.4	46.5	120.1	
1	129.6	24.8	31.0	141.2	
2,6	129.8	29.7	20.7	126.3	
3,5	128.6	29.6	18.2	143.0	
4	133.5	29.5	14.2	28.3	
13-R		29.4	13-R	7	29.0
1	174.0	29.4	174.1	31.4	
2	34.4	29.3	34.4	22.5	
3	24.8	31.9	24.8	14.1	
4	29.4	22.7	29.59		
5	29.6	14.2	29.59		
6	29.7	20-R	6	29.5	
7	29.2	176.9	7	29.3	
8	29.2	46.2	8	29.2	
9	29.3	31.0	9	29.3	
10	31.9	21.0	10	31.9	
11	22.7	19.1	11	22.7	
12	14.1	14.2	12	14.1	

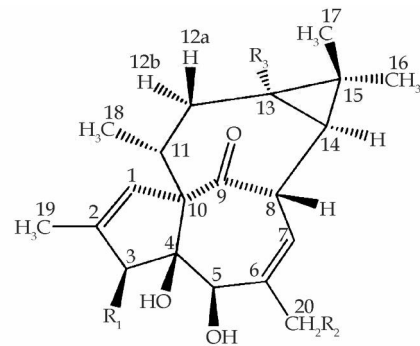
c:  $^{13}\text{C}$ -NMR 125 MHz; d:  $^{13}\text{C}$ -NMR 100 MHz

化合物 9: 无色油状物, 质谱确定相对分子质量为 644 ( $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{O}_8$ ), UV  $^{\text{MeOH}}_{\text{max}}$  nm: 202, 254 sh, 290 sh。易溶于氯仿, 微溶于甲醇, 薄层色谱后用浓硫酸-乙醇溶液喷雾并加热显深黑色。NMR 与文献数据报道<sup>[9]</sup> 相比较确定为 20-O-(2, 3-dimethylbutanoyl)-13-O-dodecanoylingenol, 并对其 NMR 数据进行了归属(表 1 和 2)。

化合物 10: 无色油状物, 质谱确定相对分子质量为 644 ( $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{O}_8$ ), UV  $^{\text{MeOH}}_{\text{max}}$  nm: 203。易溶于氯

仿, 微溶于甲醇。薄层色谱后用浓硫酸-乙醇溶液喷雾并加热显深黑色。NMR 与文献数据<sup>[9,10]</sup> 相比较确定为 3-O-(2, 3-dimethylbutanoyl)-13-dodecanoylingenol, 并对其 NMR 数据进行了归属(表 1 和 2)。

化合物 11: 无色油状物, 质谱确定相对分子质量为 498 ( $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_6$ ), UV  $^{\text{MeOH}}_{\text{max}}$  nm: 201, 218, 263。易溶于氯仿, 微溶于甲醇, 薄层色谱后用浓硫酸-乙醇溶液喷雾并加热显深黑色。NMR 与文献数据<sup>[10]</sup> 相比较确定为 3-O-(2 E, 4 Z-decadienoyl) ingenol, 并对其 NMR 数据进行了归属(表 1 和 2)。化合物 8~11 的化学结构式见图 1。



8  $\text{R}_1 = \text{OCOC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2 = \text{OH}$ ,  $\text{R}_3 = \text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$

9  $\text{R}_1 = \text{OH}$ ,  $\text{R}_2 = \text{OCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$ ,  
 $\text{R}_3 = \text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$

10  $\text{R}_1 = \text{OCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{R}_2 = \text{OH}$ ,  
 $\text{R}_3 = \text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$

11  $\text{R}_1 = \text{OCO}-(\text{CH}=\text{CH})_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$

图 1 化合物 8~11 的化学结构

Fig 1 Structures of compounds 8-11

#### 4 讨论

本研究中首次发现大戟科中大量含有萝藦科植物中存在的 cynandione A。Cynandione A 具有良好的抗炎活性, 对激活的肥大细胞和嗜中性粒细胞有明显抑制作用<sup>[2]</sup>。因此, cynandione A 对于甘遂泻下后的肠道修复作用等有待进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] 范鑫, 刘建利. 甘遂的研究概况 [J]. 中成药, 2008, 30(9): 1358-1361.
- [2] Lin C N, Huang P L, Wang J J, et al. Stereochemistry and biological activities of constituents from *Cynanchum taiwanianum* [J]. *Biochim Biophys Acta*, 1998, 1380(1): 115-122.
- [3] 郭增军, 佐建峰, 卜筱茜, 等. 九牛造化学成分研究 [J]. 中成药, 2007, 30(4): 412-415.
- [4] 邹海艳, 屠鹏飞. 珍珠菜的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 704-708.
- [5] 周兴旺, 徐国钧, 王强. 地骨皮化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1996, 21(11): 675-676.
- [6] Uemura D, Ohwaki H, Hirata Y. Isolation and structures of 20-deoxyingenol new diterpene, derivatives and ingenol deriv-

- ative obtained from "kansui" [J]. *Tetrahedron Lett*, 1974, 29: 2527-2528.
- [7] 梁侨丽, 戴传超, 吴启南, 等. 京大戟的化学成分研究 [J]. 中草藥, 2008, 39(12): 1779-1781.
- [8] Kamimura D, Ijichi K, Shigeta S, et al. Antiviral Agent [P]. Jpn: JP 08-245379 A2, 1996-09-24.
- [9] Ott H H, Hecker E. Highly irritant ingenane type diterpene esters from *Euphorbia cyparissias* L. [J]. *Experientia*, 1981, 37: 88-91.
- [10] Matsumoto T, Cyoun J C, Yamada H. Stimulatory effects of ingenols from *Euphorbia kansui* on the expression of macrophage Fc receptor [J]. *Planta Med*, 1992, 58: 255-258.

## 狭叶落地梅的化学成分研究

李胜华<sup>1,2</sup>, 向秋玲<sup>3</sup>

(1. 民族药用植物资源研究与利用湖南省重点实验室, 湖南 怀化 418008; 2. 湖南省怀化学院 生命科学系, 湖南 怀化 418008; 3. 湖南省常德职业技术学院 医学系, 湖南 常德 415000)

**摘要:**目的 对狭叶落地梅 *Lysimachia paridiformis* var. *stenophylla* 的化学成分进行研究。方法 采用超声波辅助提取和色谱法提取分离, 波谱法鉴定化合物结构。结果 从狭叶落地梅中分离得到了 12 个化合物, 分别鉴定为 -谷甾醇(1)、胡萝卜苷(2)、正十六烷酸(3)、原儿茶酸(4)、正四十二烷(5)、山柰酚(6)、槲皮素(7)、杨梅树皮素(8)、柚皮素(9)、5-甲基山柰酚(10)、山柰酚-3,7-O'-L-二鼠李糖苷(11)、山柰酚-3-O'-D-葡萄糖苷(12)。结论 所有化合物都是首次从该植物中分离得到, 化合物 5、10、12 为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:**狭叶落地梅; 珍珠菜属; 报春花科

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)06-0881-03

狭叶落地梅 *Lysimachia paridiformis* var. *stenophylla* Franch. 属报春花科珍珠菜属植物, 别名伞叶排草、破凉伞、背花草、灯台草、追风草, 分布于中国的贵州、四川、云南、湖南、广西、广东等地, 一般生长在林下及荫湿沟边, 全草入药, 祛风、活血, 治风湿痹痛、半身不遂、跌打损伤、小儿惊风等症<sup>[1]</sup>。狭叶落地梅药效广泛, 植物资源丰富、价格低廉, 作为一种民族药物已开始得到医药行业的关注。有关其化学成分还未见报道, 本实验利用色谱和波谱技术, 从该植物中分离并鉴定了 12 种化合物, 分别是 -谷甾醇(1)、胡萝卜苷(2)、正十六烷酸(3)、原儿茶酸(4)、正四十二烷(5)、山柰酚(6)、槲皮素(7)、杨梅树皮素(8)、柚皮素(9)、5-甲基山柰酚(10)、山柰酚-3,7-O'-L-二鼠李糖苷(11)、山柰酚-3-O'-D-葡萄糖苷(12)。

### 1 仪器、试剂和材料

柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂); 超声波循环提取仪(北京恒祥隆有限公司); Sephadex L H-20(美国 Amersham Pharmacia Biotech 公司); XRC-1 型显微熔点仪, 核磁共振波谱仪(vallian Inova 500 MHz); 质谱用 VG AUTO Spec-3000 质谱仪测定; 狭叶落地梅 *Lysimachia*

*paridiformis* var. *stenophylla* 采集于湖南通道县, 经本院伍贤进教授鉴定为正品。

### 2 提取与分离

取狭叶落地梅全草 15.0 kg, 粉碎, 用 70% 乙醇采用超声波辅助提取 45 min, 减压回收乙醇得浸膏, 加入少量水混悬后, 分别用石油醚、醋酸乙酯和水饱和正丁醇萃取, 回收溶剂, 得到相应的萃取物。

石油醚萃取物 45 g 经硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇梯度洗脱, 通过薄层色谱检测, 得到 3 个部分 A、B、C。A 部分经反复硅胶柱色谱分离得到化合物 1 (25 mg)、2 (16 mg)、3 (14 mg); B 部分经石油醚-醋酸乙酯结晶和重结晶得到化合物 4 (11 mg)、C 部分经硅胶柱色谱分离到化合物 5 (9 mg)、6 (19 mg)。醋酸乙酯萃取物 145.3 g 经反复硅胶柱色谱(氯仿-甲醇梯度洗脱) 和 Sephadex L H-20 柱色谱得到化合物 7 (5 mg)、8 (60 mg)、9 (46 mg)、10 (78 mg)、11 (22 mg)、12 (8 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1: 无色针晶(甲醇), mp 183~185。经 TLC 与 -谷甾醇对照品对照, 其 R<sub>f</sub> 值完全一致, 混合熔点不下降, 故确认该化合物为 -谷甾醇。

化合物 2: 白色无定形粉末(甲醇), 经 TLC 与

收稿日期: 2009-11-03

基金项目: 科技部国家科技基础条件平台项目(2005DKA30430)

作者简介: 李胜华(1978—), 男, 硕士, 主要从事生物活性成分的检测与分离。E-mail: Lishenghua110@126.com