

绿玉树的化学成分研究

王晓阳^{1,2}, 刘丽萍¹, 康廷国², 王红兵^{1*}

1. 同济大学生命科学与技术学院, 上海 200092

2. 辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600

摘要: 目的 研究绿玉树 *Euphorbia tirucalli* 的化学成分。方法 利用反复硅胶和凝胶 LH-20 柱色谱进行分离和纯化, 通过理化性质和波谱数据分析鉴定化合物结构。结果 从绿玉树中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为香树脂醇乙酸酯 (1)、羽扇烯酮 (2)、3-乙酰基-20-羽扇烷醇 (3)、环阿尔廷-25-烯-3 β , 24 ζ -二醇 (4)、环阿尔廷-25-烯-3 β -醇-24-酮 (5)、环阿尔廷-23 (*E*)-烯-3 β , 25-二醇 (6)、大戟烷-25-烯-3 α -醇 (7)、槲皮素 (8)、山柰酚 (9)、胡萝卜苷 (10)、谷甾醇 (11)。结论 化合物 1~9 为首次从绿玉树中分离得到。

关键词: 大戟属; 绿玉树; 香树脂醇乙酸酯; 羽扇烯酮; 环阿尔廷-25-烯-3 β , 24 ζ -二醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)12-2398-04

Chemical constituents from *Euphorbia tirucalli*

WANG Xiao-yang^{1,2}, LIU Li-ping¹, KANG Ting-guo², WANG Hong-bing¹

1. School of Life Sciences & Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. School of Pharmacy, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Euphorbia tirucalli*. **Methods** The chemical constituents were isolated by repeated silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography, and their structures were elucidated by physical and spectral analyses. **Results** Eleven compounds were isolated and identified as β -amyrin acetate (1), lupenone (2), 3-acetoxy-20-lupanol (3), cycloart-25-en-3 β , 24 ζ -diol (4), cycloart-25-en-3 β -ol-24-one (5), cycloart-23(*E*)-en-3 β , 25-diol (6), euphane-25-en-3 α -ol (7), quercetin (8), kaempferol (9), daucosterin (10), and β -sitosterol (11). **Conclusion** Compounds 1—9 are isolated from the title plant for the first time.

Key words: *Euphorbia* L.; *Euphorbia tirucalli* L.; β -amyrin acetate; lupenone; cycloart-25-en-3 β , 24 ζ -diol

绿玉树为大戟科植物绿玉树 *Euphorbia tirucalli* L. 的全株, 又名乳葱树、白蚁树、光棍树。无刺灌木或小乔木, 原产于非洲, 在热带和亚热带地区有较长的栽培历史, 我国主要分布于大陆南方及台湾地区。绿玉树味辛、微酸, 性凉, 有小毒, 主治产后乳汁不足, 癰疮, 关节肿痛等症^[1]。目前从绿玉树中主要分离得到三萜、没食子酸以及苯酚类化合物^[2-4]。在从天然植物中寻找抗肿瘤活性成分的研究过程中, 发现绿玉树的氯仿提取部位对人肺癌细胞 A549 和人肝癌细胞 BEL-7402 具有显著的抑制活性 (在质量浓度为 1 mg/mL 下, 抑制率分别为 94.2% 和 96.4%)。随后对氯仿部位进行了系统的化学成分研究, 从中分离得到 11 个单体化

合物, 通过 ¹H-NMR、¹³C-NMR、EI-MS 等波谱技术对所分离的化合物进行了结构鉴定, 分别为香树脂醇乙酸酯 (β -amyrin acetate, 1)、羽扇烯酮 (lupenone, 2)、3-乙酰基-20-羽扇烷醇 (3-acetoxy-20-lupanol, 3)、环阿尔廷-25-烯-3 β , 24 ζ -二醇 (cycloart-25-en-3 β , 24 ζ -diol, 4)、环阿尔廷-25-烯-3 β -醇-24-酮 (cycloart-25-en-3 β -ol-24-one, 5)、环阿尔廷-23 (*E*)-烯-3 β , 25-二醇 [cycloart-23(*E*)-en-3 β , 25-diol, 6]、大戟烷-25-烯-3 α -醇 (euphane-25-en-3 α -ol, 7)、槲皮素 (quercetin, 8)、山柰酚 (kaempferol, 9)、胡萝卜苷 (daucosterin, 10)、谷甾醇 (β -sitosterol, 11)。其中, 化合物 1~9 为首次从绿玉树中分离得到。

收稿日期: 2011-05-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81001369); 同济大学青年优秀人才培养行动计划项目 (2000219034)

作者简介: 王晓阳, 女, 辽宁省沈阳市人, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。

*通讯作者 王红兵 Tel: (021)65983693 E-mail: hbwang@tongji.edu.cn

网络出版时间: 2011-10-26 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20111026.1526.002.html>

1 仪器与材料

RDCSY—I 型熔点测定仪;核磁共振谱用 Bruker AM—400 型共振仪测定;质谱由 MAT—711 型质谱仪测定;Sephadex LH-20 凝胶(Pharmacia 公司),100~200,200~300 目柱色谱硅胶和薄层色谱用硅胶 H 均为青岛海洋化工厂生产,显色剂为 5%浓硫酸乙醇溶液和碘蒸气。

绿玉树采自云南景洪,由中国医学科学院药用植物研究所云南分所管志斌副教授鉴定为绿玉树 *Euphorbia tirucalli* L. 的干燥树枝。

2 提取与分离

绿玉树干燥枝条 3 kg,粉碎,95%乙醇室温冷浸提取 3 次,每次 4 d,合并提取液,回收溶剂得浸膏 300 g。浸膏分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯及正丁醇萃取,得氯仿部位浸膏 90 g。氯仿部位浸膏以硅胶(100~200 目)拌样,以石油醚-丙酮为溶剂梯度洗脱,进行柱色谱分离,合并相同流份,共得到 5 个流份(Fr. 1~5)。Fr. 1 用硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(10:1~5:1)梯度洗脱,再经 Sephadex LH-20 纯化,得化合物 1 (10 mg)、2 (11 mg)、3 (12 mg);Fr. 2 经过反复硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇(100:1~10:1)梯度洗脱,并经过 Sephadex LH-20 纯化,得化合物 4 (8 mg)、5 (6 mg)、6 (9 mg)、7 (11 mg);Fr. 3 经反复硅胶色谱柱以及 Sephadex LH-20 纯化得化合物 8 (21 mg)、9 (15 mg)、10 (35 mg)、11 (26 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1:白色粉末,mp 244~245 °C。EI-MS m/z : 468, 453, 408, 289, 229, 218, 189, 161, 135。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.13 (1H, t, J = 3.4 Hz, H-12), 4.23 (1H, dd, J = 7.8 Hz, H-3), 2.01 (3H, s, OAc-3), 0.86 (3H, s, H-23), 0.87 (3H, s, H-24), 0.95 (3H, s, H-25), 0.96 (3H, s, H-26), 1.12 (3H, s, H-27), 0.84 (3H, s, H-28), 0.86 (3H, s, H-29), 0.88 (3H, s, H-30); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 38.4 (C-1), 23.6 (C-2), 80.7 (C-3), 37.2 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 32.6 (C-7), 39.7 (C-8), 47.6 (C-9), 36.8 (C-10), 23.4 (C-11), 121.5 (C-12), 145.2 (C-13), 41.7 (C-14), 28.0 (C-15), 26.3 (C-16), 32.5 (C-17), 47.3 (C-18), 46.9 (C-19), 31.1 (C-20), 34.8 (C-21), 37.0 (C-22), 28.4 (C-23), 15.6 (C-24), 15.5 (C-25), 16.8 (C-26), 25.9 (C-27), 27.0 (C-28), 33.2 (C-29), 23.6 (C-30), 21.3 (OAc-CH₃), 170.1 (OAc-CO)。¹H-NMR 和

¹³C-NMR 光谱数据与文献报道一致^[5],故鉴定化合物 1 为香树脂醇乙酸酯。

化合物 2:无色晶体,mp 168~170 °C。EI-MS m/z : 424, 409, 368, 313, 257, 245, 205, 189, 149。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.80 (3H, s, H-28), 0.94 (3H, s, H-25), 0.96 (3H, s, H-27), 1.04 (3H, s, H-24), 1.08 (6H, s, H-23, 26), 1.68 (3H, s, H-30), 4.58 (1H, br s, H-29a), 4.63 (1H, br s, H-29b); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 39.6 (C-1), 34.1 (C-2), 217.9 (C-3), 47.3 (C-4), 54.9 (C-5), 19.7 (C-6), 33.6 (C-7), 40.8 (C-8), 49.8 (C-9), 36.9 (C-10), 21.5 (C-11), 25.1 (C-12), 37.4 (C-13), 42.8 (C-14), 27.4 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.3 (C-18), 47.9 (C-19), 150.8 (C-20), 29.8 (C-21), 40.0 (C-22), 26.6 (C-23), 21.0 (C-24), 15.9 (C-25), 15.8 (C-26), 14.5 (C-27), 18.0 (C-28), 109.4 (C-29), 19.3 (C-30)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[6],故鉴定化合物 2 为羽扇烯酮。

化合物 3:无色晶体,mp 219~221 °C。EI-MS m/z : 468, 453, 408, 393, 249, 218, 189, 161, 135。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 4.68 (1H, br s, H-29a), 4.57 (1H, br s, H-29b), 4.47 (1H, dd, J = 6.2, 8.5 Hz, H-3), 2.04 (3H, s, OAc), 1.68 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-27), 0.85 (3H, s, H-25), 0.84 (3H, s, H-23), 0.83 (3H, s, H-24), 0.79 (3H, s, H-28); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 38.5 (C-1), 23.8 (C-2), 81.0 (C-3), 38.4 (C-4), 55.5 (C-5), 18.2 (C-6), 34.3 (C-7), 40.9 (C-8), 50.4 (C-9), 37.2 (C-10), 21.0 (C-11), 25.2 (C-12), 37.8 (C-13), 42.9 (C-14), 27.5 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.0 (C-18), 48.4 (C-19), 150.9 (C-20), 29.9 (C-21), 40.0 (C-22), 28.0 (C-23), 16.5 (C-24), 16.2 (C-25), 16.0 (C-26), 14.5 (C-27), 18.0 (C-28), 109.3 (C-29), 19.5 (C-30), 21.2、170.9 (OAc-3)。其理化性质和波谱数据与文献报道一致^[7],故鉴定化合物 3 为 3-乙酰基-20-羽扇烷醇。

化合物 4:无色晶体,mp 169~171 °C。ESI-MS m/z : 442。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 4.91 (1H, br s, H-27), 4.84 (1H, br s, H-27), 4.02 (1H, t, J = 6.8 Hz, H-24), 3.27 (1H, m, H-3), 1.71 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-29), 0.89 (3H, s, H-28), 0.86 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-21), 0.80 (3H, s, H-30), 0.54 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-19b), 0.33 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-19a); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 32.0 (C-1), 30.4 (C-2), 78.9 (C-3), 40.5 (C-4), 47.1 (C-5),

21.1 (C-6), 28.1 (C-7), 48.0 (C-8), 20.0 (C-9), 26.0 (C-10), 26.1 (C-11), 35.6 (C-12), 45.3 (C-13), 48.8 (C-14), 32.9 (C-15), 26.5 (C-16), 52.2 (C-17), 18.0 (C-18), 29.9 (C-19), 35.9 (C-20), 18.3 (C-21), 31.9 (C-22), 31.7 (C-23), 78.9 (C-24), 147.9 (C-25), 110.9 (C-26), 17.6 (C-27), 19.3 (C-28), 14.0 (C-29), 25.4 (C-30)。波谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为环阿尔廷-25-烯-3 β , 24 ζ -二醇。

化合物 **5**: 无色晶体, mp 172~175 °C。EI-MS m/z : 440。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.60 (2H, br s, H-27), 3.28 (1H, m, H-3), 2.16 (1H, m, H-23a), 1.31 (3H, s, H-26), 0.96 (6H, s, H-29, 18), 0.87 (3H, s, H-28), 0.85 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-21), 0.80 (3H, s, H-30), 0.54 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-19b), 0.32 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-19a); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 31.7 (C-1), 30.4 (C-2), 78.8 (C-3), 39.8 (C-4), 47.2 (C-5), 20.9 (C-6), 28.1 (C-7), 47.8 (C-8), 20.1 (C-9), 26.0 (C-10), 25.8 (C-11), 35.5 (C-12), 45.4 (C-13), 48.8 (C-14), 32.9 (C-15), 26.5 (C-16), 52.3 (C-17), 18.0 (C-18), 29.7 (C-19), 35.9 (C-20), 18.2 (C-21), 37.7 (C-22), 31.1 (C-23), 182.2 (C-24), 144.7 (C-25), 124.0 (C-26), 17.7 (C-27), 19.3 (C-28), 15.1 (C-29), 25.4 (C-30)。其理化性质和波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为环阿尔廷-25-烯-3 β -醇-24-酮。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, mp 179~183 °C。EI-MS m/z : 442, 424, 409, 406, 391。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.58 (2H, m, H-23, 24), 3.22 (1H, dd, J = 4.8, 11.2 Hz, H-3), 1.29 (6H, s, CH₃-26, 27), 0.98 (3H, s, H-18), 0.95 (3H, s, H-29), 0.93 (3H, s, H-28), 0.87 (3H, d, J = 5.2 Hz, H-21), 0.78 (3H, s, H-30); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 32.0 (C-1), 30.4 (C-2), 78.8 (C-3), 40.5 (C-4), 47.1 (C-5), 21.1 (C-6), 28.1 (C-7), 48.0 (C-8), 20.0 (C-9), 26.0 (C-10), 26.1 (C-11), 35.6 (C-12), 45.3 (C-13), 48.8 (C-14), 32.8 (C-15), 26.4 (C-16), 52.0 (C-17), 18.1 (C-18), 30.0 (C-19), 36.4 (C-20), 18.3 (C-21), 39.0 (C-22), 125.6 (C-23), 139.3 (C-24), 70.8 (C-25), 19.9 (C-26), 29.9 (C-27), 19.3 (C-28), 14.0 (C-29), 25.4 (C-30)。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 光谱数据与文献报道一致^[10], 故鉴定为化合物 **6** 为环阿尔廷-23(*E*)-烯-3 β , 25-二醇。

化合物 **7**: 无色晶体, mp 180~182 °C。EI-MS m/z : 428, 413, 410, 395, 387, 316, 301, 298, 296, 95, 81, 69。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 4.56 (1H, br s,

H-26a), 4.68 (1H, br s, H-26b), 3.34 (1H, m, H-3), 2.36 (2H, m, H-24), 1.90 (1H, m, H-20), 1.62 (3H, s, H-27), 1.08 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-21), 1.04 (3H, s, H-20), 0.96 (3H, s, H-28), 0.94 (3H, s, H-29), 0.83 (3H, s, H-18), 0.80 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 35.6 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.0 (C-4), 50.4 (C-5), 19.3 (C-6), 29.8 (C-7), 38.8 (C-8), 48.0 (C-9), 42.8 (C-10), 25.1 (C-11), 34.3 (C-12), 43.0 (C-13), 48.3 (C-14), 34.3 (C-15), 29.7 (C-16), 55.3 (C-17), 15.4 (C-18), 18.3 (C-19), 35.6 (C-20), 19.3 (C-21), 34.3 (C-22), 28.0 (C-23), 37.2 (C-24), 151.0 (C-25), 109.3 (C-26), 20.9 (C-27), 14.5 (C-28), 25.1 (C-29), 18.0 (C-30)。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 光谱数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为大戟烷-25-烯-3 α -醇。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇), mp 313~315 °C。盐酸-镁粉反应呈阳性, 三氯化铁反应呈阳性。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 6.17 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6), 6.41 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 6.86 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.52 (1H, dd, J = 8.5, 2.1 Hz, H-6'), 7.68 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 9.26 (2H, br, 3, 3'-OH), 9.53 (1H, br, 4'-OH), 10.71 (1H, br, 7-OH), 12.42 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 146.7 (C-2), 135.6 (C-3), 175.2 (C-4), 156.0 (C-5), 98.2 (C-6), 163.8 (C-7), 93.2 (C-8), 160.4 (C-9), 102.9 (C-10), 122.1 (C-1'), 115.3 (C-2'), 145.1 (C-3'), 147.6 (C-4'), 115.1 (C-5'), 119.9 (C-6')。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 光谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为槲皮素。

化合物 **9**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 271~274 °C。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.13 (1H, s, H-6), 6.36 (1H, s, H-8), 6.89 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 8.06 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 148.2 (C-2), 137.6 (C-3), 177.7 (C-4), 158.3 (C-5), 99.5 (C-6), 165.9 (C-7), 94.7 (C-8), 162.8 (C-9), 105.1 (C-10), 124.1 (C-1'), 129.9 (C-2'), 116.6 (C-3'), 161.0 (C-4'), 116.6 (C-5'), 131.0 (C-6')。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 光谱数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为山柰酚。

化合物 **10**: 白色粉末 (95%乙醇), mp 278~280 °C。与胡萝卜苷对照品共薄层, R_f 值相同, 混合熔点不下降。故鉴定化合物 **10** 为胡萝卜苷。

化合物 **11**: 白色针晶 (CHCl₃), mp 138~139 °C。

与 β -谷甾醇对照品共薄层, Rf 值相同, 混合熔点不下降。故鉴定化合物 **11** 为 β -谷甾醇。

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] Lin S J, Yeh C H, Yang L M, *et al.* Phenolic compounds from Formosan *Euphorbia tirucalli* [J]. *J Chin Chem Soc-Taipei*, 2001, 48(1): 105-108.
- [3] Abdul Q, Tahir R, Syed N, *et al.* Cycloeuphordenol, a new triterpene from *Euphorbia tirucalli* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(7): 2279-2281.
- [4] Nazli R, Abdul Q, Abdul M. A taraxerane type triterpene from *Euphorbia tirucalli* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 28(4): 1193-1195.
- [5] Deng B, Mu S Z, Hao X J. Chemical constituents from *Euphorbia ebracteolata* [J]. *Chin J Nat Med*, 2010, 8(3): 183-185.
- [6] Hisham A, Jaya G, Fujimoto Y, *et al.* Salacianone and salacianol, two triterpenes from *Salacia beddomei* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(4): 1227-1230.
- [7] Kenji S, Hideki S, Nobuyuki K, *et al.* Composite constituent: novel triterpenoid, 17-*epi*-lupenyl acetate, from aerial parts of *Ixeris chinensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(10): 2193-2195.
- [8] 孙琳, 李占林, 彭静波, 等. 白车轴草化学成分分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(1): 40-43.
- [9] Teresa De P, Urones J G, Marcos I S, *et al.* Triterpenes from *Euphorbia broteri* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(6): 1767-1776.
- [10] Gabriela M C, Mariana G, Alicia M S. Cycloartane derivatives from *Tillandsia usneoides* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(4): 343-347.
- [11] Mamta M, Yogendra N S, Sushil K. Euphane triterpenoid and lipid constituents from *Butea monosperma* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54(8): 835-838.
- [12] 张忠立, 左月明, 徐璐, 等. 三白草黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1490-1493.
- [13] 罗镭, 张琳, 田景奎, 等. 乌药叶化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 856-858.