

狼毒大戟地上部分化学成分研究

赵明, 孙伟健, 陈丽杰, 李军, 王金兰, 张树军*

齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

摘要: 目的 研究新鲜狼毒大戟 *Euphorbia fischeriana* 地上部分的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、高效液相及重结晶等方法进行分离纯化, 通过波谱分析的方法鉴定化合物结构。结果 从新鲜狼毒大戟地上部分甲醇提取液正己烷萃取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 23(*E*)-25-methoxycycloart-23-en-3 β -ol (1)、24-hydroperoxycycloart-25-en-3 β -ol (2)、25-hydroperoxycycloart-23-en-3 β -ol (3)、羽扇豆醇 (4)、24-亚甲基环阿尔廷醇 (5)、大戟醇 (6)、24-methylenecycloartane-3, 28-diol (7)、钝叶甾醇 (8)、叶绿醇 (9)、jolkinolide A (10)、2, 4-二羟基-6-甲氧基-3-甲基苯乙酮 (11)、24-亚甲基-9, 19-环-3-羊毛甾酮 (12)、12-去氧佛波醇-13-十六酸酯 (13)、butyrospermol (14)。结论 其中化合物 9 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 1~3、7、8 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 狼毒大戟; 羽扇豆醇; 24-亚甲基环阿尔廷醇; 钝叶甾醇; 叶绿醇; 24-亚甲基-9, 19-环-3-羊毛甾酮

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2014)19-2752-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.19.004

Chemical constituents from aerial part of fresh *Euphorbia fischeriana*

ZHAO Ming, SUN Wei-jian CHEN Li-jie, LI Jun, WANG Jin-lan, ZHANG Shu-jun

College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the aerial part of fresh *Euphorbia fischeriana*. **Methods** Fourteen compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography, HPLC and recrystallization methods, and their structures were identified by spectral analysis. **Results** Fourteen compounds were isolated and identified as 23 (*E*)-25-methoxycycloart-23-en-3 β -ol (1), 24-hydroperoxycycloart-25-en-3 β -ol (2), 25-hydro-peroxycycloart-23-en-3 β -ol (3), lupeol (4), 24-methylenecycloartanol (5), euphol (6), 24-methylenecycloartane-3, 28-diol (7), obtusifoliol (8), phytol (9), jolkinolide A (10), 2, 4-dihydroxy-6-methoxy-3-methyl-1-acetophenone (11), 3-oxo-24-methylenecycloartane (12), 12-deoxyphorbol-13-hexadecanoate (13), and butyrospermol (14). **Conclusion** Compound 9 is obtained from the plants in *Euphorbia* L. for the first time, and compounds 1—3 and 7—8 are isolated from *E. fischeriana* for the first time.

Key words: *Euphorbia fischeriana* Steud.; lupeol; 24-methylenecycloartanol; obtusifoliol; phytol; 3-oxo-24-methylenecycloartane

狼毒大戟 *Euphorbia fischeriana* Steud. 为大戟科大戟属多年生草本植物, 又名东北狼毒、白狼毒等, 生于干草原, 向阳山坡, 主产东北、华北及内蒙古等地, 全株有毒, 中药也做作正品狼毒使用, 其中的多种化学成分具有抗肿瘤、抗病毒、抗菌等功效, 临床用于治疗肿瘤、结核病和皮肤病等^[1-2]。为了进一步开发利用狼毒大戟野生植物资源, 前期在重点对新鲜狼毒大戟根部和地上部分醇提液醋酸乙酯和正丁醇萃取物化学成分进行研究^[3-4]的基础上, 本实验对新鲜狼毒大戟地上部分甲醇浸提液

正己烷萃取物的化学成分进行研究, 从中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 23(*E*)-25-methoxycycloart-23-en-3 β -ol (1)、24-hydroperoxycycloart-25-en-3 β -ol (2)、25-hydroperoxycycloart-23-en-3 β -ol (3)、羽扇豆醇 (lupeol, 4)、24-亚甲基环阿尔廷醇 (24-methylenecycloartanol, 5)、大戟醇 (euphol, 6)、24-methylenecycloartane-3, 28-diol (7)、钝叶甾醇 (obtusifoliol, 8)、叶绿醇 (phytol, 9)、jolkinolide A (10)、phytol (9)、jolkinolide A (10)、2, 4-二羟基-6-甲氧基-3-甲基苯乙酮 (2, 4-dihydroxy-6-methoxy-3-

收稿日期: 2014-07-10

基金项目: 黑龙江省自然科学基金面上项目 (B201209); 黑龙江省教育厅青年学术骨干项目 (1253G064)

作者简介: 赵明 (1974—), 男, 副教授, 博士, 主要从事天然产物化学研究。

*通信作者 张树军, 男, 博士, 教授, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: shjzhang2005@126.com

methyl-1-acetophenone, **11**)、24-亚甲基-9, 19-环-3-羊毛甾酮 (3-oxo-24-methylenecycloarane, **12**)、12-去氧佛波醇-13-十六酸酯 (12-deoxyphorbol-13-hexadecanoate, **13**)、butyrospermol (**14**)。其中化合物 **9** 首次从该属植物中分离得到, 化合物 **1**~**3**、**7**、**8** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

X—6 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); 德国 Bruker—600 MHz 核磁共振仪; HITACHI L—7100 高压液相色谱仪 (日本日立公司), HITACHI L—3350 示差检测器, GL SCIRNCES Inc.; Inertsil PREP-ODS (250 mm×10 mm) 和 PREP-Sil (250 mm×10 mm) 不锈钢色谱柱; 柱色谱用硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品; 薄层色谱硅胶板为烟台化工厂生产。

药材于2013年6月7日采自大庆市林甸县红旗镇, 经齐齐哈尔大学沙伟教授鉴定为新鲜狼毒大戟 *Euphorbia fischeriana* Steud. 地上部分, 标本 (EF-20130607) 收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

新鲜狼毒大戟地上部分 42.5 kg, 剪碎, 室温下每次用甲醇 50 L 浸泡提取 6 d 后滤过, 重复 3 次, 合并浸提液浓缩至小体积, 加水混悬, 依次用正己烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取 3 次, 合并相同溶剂萃取液减压浓缩至恒定质量, 得到正己烷萃取物 (164.2 g), 醋酸乙酯萃取物 (599.6 g), 正丁醇萃取物 (349.8 g)。

取 90.0 g 正己烷萃取物, 用硅胶色谱柱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 9:1 (6.5 L)、7:3 (5.0 L)、100%醋酸乙酯 (3.0 L) 洗脱, 得到化合物 **13** (1.3 g) 和其他 10 个组分 (F1~F10)。将 F6 (30.1 g) 进行硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 8:2 (7.3 L)、5:5 (6.5 L)、100%醋酸乙酯 (2.0 L) 洗脱, 得到 9 个组分 (F6-1~F6-9)。对 F6-9 (480.0 mg) 进行硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 9:1 (6.0 L)、7:3 (6.5 L)、100%醋酸乙酯 (3.0 L) 洗脱, 得到 7 个组分 (F6-9-1~F6-9-7), 对 F6-9-6 (353.4 mg) 进行 HPLC 分离 (流动相: 100%甲醇, 体积流量 4.0 mL/min), 得到化合物 **11** (25.5 mg, t_R =6.39 min)。对 F6-6 (11.9 g) 进行硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 8:2 (6.0 L)、100%醋酸乙酯 (3.0 L) 洗脱, 得到化合物 **5** (1.7 g) 和其他 6 个组分 (F6-6-1~F6-6-6)。对 F6-6-3 (7.8 g)

进行硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 8:2 (5.0 L)、100%醋酸乙酯 (2.0 L) 洗脱, 得到 4 个组分 (F6-6-3-1~F6-6-3-4), F6-6-3-3 (320.5 mg) 进行 HPLC 分离 (流动相: 甲醇 100%, 体积流量 4.0 mL/min), 得到化合物 **1** (4.2 mg, t_R 为 13.74 min)、**8** (22.0 mg, t_R 为 18.36 min) 和 **9** (24.2 mg, t_R 为 8.40 min); F6-6-3-4 (179.0 mg) 进行 HPLC 分离 (流动相: 100%甲醇, 体积流量 4.0 mL/min), 得到化合物 **2** (12.5 mg, t_R 为 25.79 min)、**3** (15.6 mg, t_R 为 28.63 min); F6-6-3-2 (220.0 mg) 进行 HPLC 分离 (流动相: 甲醇 100%, 体积流量: 4.0 mL/min) 得到化合物 **6** (69.7 mg, t_R 为 28.46 min) 及其他 9 个组分 (F6-6-3-2-1~F6-6-3-2-9)。F6-6-3-2-7 (120.0 mg) 进行 HPLC 分离 (流动相: 甲醇-水 9:1, 体积流量: 4.0 mL/min), 得到 3 个组分 (F6-6-3-2-7-1~F6-6-3-7-3), F6-6-3-7-3 (32.7 mg) 进行 HPLC 分离 (流动相: 甲醇-水 9:1, 体积流量 4.0 mL/min), 得到化合物 **4** (6.0 mg, t_R 为 19.34 min)。对 F6-6-4 (2.2 g) 进行硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 9:1 (5.0 L)、100%醋酸乙酯 (2.0 L) 洗脱, 得到 4 个组分 (F6-6-4-1~F6-6-4-4), F6-6-4-1 (11.8 mg) 进行 HPLC 分离 (流动相: 100%甲醇, 体积流量 4.0 mL/min), 得到化合物 **12** (7.9 mg, t_R 为 15.59 min)。

对 F6-5 (15.0 g) 进行硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 9:1 (5.0 L)、100%醋酸乙酯 (2.0 L) 洗脱, 得到 9 个组分 (F6-5-1~F6-5-9), 对 F6-5-4 (180.0 mg) 进行 HPLC 分离 (流动相: 100%甲醇, 体积流量 4.0 mL/min), 得到化合物 **10** (12.4 mg, t_R 为 5.38 min)、**14** (16.8 mg, t_R 为 23.49 min)。对 F6-5-9 (250.6 mg) 进行 HPLC 分离 (流动相: 甲醇-水 9:1, 体积流量 4.0 mL/min), 得到化合物 **7** (23.0 mg, t_R 为 24.39 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶 (甲醇), mp 236~238 °C; $[\alpha]_D^{25} +24^\circ$ (c 0.075, pyridine)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.32 (1H, d, J = 3.9 Hz, H-19), 0.56 (1H, d, J = 3.9 Hz, H-19), 0.81 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-21), 0.88 (3H, s, H-28), 0.96 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-18), 1.26 (6H, s, H-26, 27), 3.15 (3H, s, -OCH₃), 3.28 (1H, m, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 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), 29.7 (C-7), 48.0 (C-8),

20.0 (C-9), 26.0 (C-10), 26.4 (C-11), 32.8 (C-12), 45.3 (C-13), 48.8 (C-14), 35.6 (C-15), 28.1 (C-16), 52.0 (C-17), 18.1 (C-18), 29.9 (C-19), 36.3 (C-20), 18.4 (C-21), 39.3 (C-22), 128.8 (C-23), 136.6 (C-24), 74.9 (C-25), 26.2 (C-26), 25.8 (C-27), 19.3 (C-28), 25.4 (C-29), 14.0 (C-30), 50.3 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为 23(*E*)-25-methoxycycloart-23-en-3 β -ol。

化合物 **2**: 白色针晶 (甲醇), mp 128~129 °C; $[\alpha]_D^{25} +46^\circ$ (*c* 0.4, CHCl₃)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.31 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-19), 0.53 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-19), 0.79 (3H, s, H-29), 0.85 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-21), 0.87 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-18), 0.95 (3H, s, H-28), 1.71 (3H, brs, H-27), 3.26 (1H, m, H-3), 4.25 (1H, brt, *J* = 6.7 Hz, H-24), 5.00 (1H, brs, H-26a), 5.01 (1H, m, H-26b); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 32.1 (C-1), 30.5 (C-2), 79.0 (C-3), 40.6 (C-4), 47.2 (C-5), 21.2 (C-6), 26.1 (C-7), 48.1 (C-8), 20.1 (C-9), 26.2 (C-10), 26.6 (C-11), 33.0 (C-12), 45.4 (C-13), 48.9 (C-14), 35.7 (C-15), 28.1 (C-16), 52.2 (C-17), 18.2 (C-18), 30.0 (C-19), 36.0 (C-20), 18.3 (C-21), 27.7 (C-22), 32.2 (C-23), 90.4 (C-24), 144.0 (C-25), 114.4 (C-26), 17.0 (C-27), 25.6 (C-28), 14.1 (C-29), 19.4 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为 24-hydroperoxycycloart-25-en-3 β -ol。

化合物 **3**: 白色针晶 (甲醇), mp 138~139 °C; $[\alpha]_D^{25} +30^\circ$ (*c* 0.3, CHCl₃)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.33 (1H, d, *J* = 4.1 Hz, H-19), 0.55 (1H, d, *J* = 4.1 Hz, H-19), 0.80 (3H, s, H-29), 0.87 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-21), 0.88 (3H, s, H-30), 0.96 (3H, s, H-28), 0.97 (3H, s, H-18), 1.34 (6H, s, H-26, 27), 3.28 (1H, m, H-3), 5.52 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-24), 5.68 (1H, ddd, *J* = 15.8, 8.4, 6.0 Hz, H-23); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) 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), 26.0 (C-7), 48.0 (C-8), 20.0 (C-9), 26.1 (C-10), 26.4 (C-11), 32.8 (C-12), 45.3 (C-13), 48.8 (C-14), 35.6 (C-15), 28.1 (C-16), 52.1 (C-17), 18.1 (C-18), 29.9 (C-19), 36.3 (C-20), 18.4 (C-21), 39.4 (C-22), 130.7 (C-23), 134.5 (C-24), 82.3 (C-25), 24.4 (C-26), 24.4 (C-27), 25.4 (C-28), 14.0 (C-29), 19.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 25-hydroperoxycycloart-23-en-3 β -ol。

化合物 **4**: 白色粉末 (丙酮), mp 215~216 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.76 (3H, s, H-24), 0.79 (3H, s, H-28), 0.83 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, s, H-27), 0.97 (3H, s, H-23), 1.03 (3H, s, H-26), 1.68 (3H, s, H-30), 3.20 (1H, dd, *J* = 11.4, 4.8 Hz, H-3), 4.58 (1H, brs, H-29), 4.68 (1H, brs, H-29); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.7 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 34.3 (C-7), 40.8 (C-8), 50.4 (C-9), 37.2 (C-10), 20.9 (C-11), 25.1 (C-12), 38.0 (C-13), 42.8 (C-14), 27.4 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.3 (C-18), 48.0 (C-19), 151.0 (C-20), 29.8 (C-21), 40.0 (C-22), 28.0 (C-23), 15.4 (C-24), 16.2 (C-25), 16.0 (C-26), 14.6 (C-27), 18.0 (C-28), 109.4 (C-29), 19.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为羽扇豆醇。

化合物 **5**: 白色无定形粉末 (甲醇), mp 121~122 °C; $[\alpha]_D^{25} +48.8^\circ$ (*c* 1.4, CHCl₃)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.35 (1H, d, *J* = 4.1 Hz, H-19), 0.55 (1H, d, *J* = 4.1 Hz, H-19), 0.81 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, s, H-28), 0.90 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H-21), 0.97 (6H, s, H-18, 29), 1.02 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-27), 1.03 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-26), 3.28 (1H, dd, *J* = 4.8, 9.0 Hz, H-3), 4.68 (1H, brs, H-31a), 4.73 (1H, brs, H-31b); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 32.0 (C-1), 30.4 (C-2), 78.9 (C-3), 40.5 (C-4), 47.2 (C-5), 21.2 (C-6), 28.2 (C-7), 48.2 (C-8), 20.0 (C-9), 26.0 (C-10), 26.1 (C-11), 35.6 (C-12), 45.4 (C-13), 48.8 (C-14), 33.0 (C-15), 26.5 (C-16), 52.3 (C-17), 18.1 (C-18), 29.9 (C-19), 36.2 (C-20), 18.4 (C-21), 35.0 (C-22), 31.4 (C-23), 156.9 (C-24), 33.8 (C-25), 21.9 (C-26), 22.0 (C-27), 19.4 (C-28), 25.5 (C-29), 14.1 (C-30), 106.0 (C-31)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 24-亚甲基环阿尔廷醇。

化合物 **6**: 白色粉末 (醋酸乙酯), mp 116~118 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.75 (3H, s, H-30), 0.80 (3H, s, H-18), 0.87 (3H, s, H-28), 0.94 (3H, s, H-19), 0.99 (3H, s, H-29), 1.60 (3H, s, H-27), 1.67 (3H, s, H-26), 3.23 (1H, dd, *J* = 12.0, 4.8 Hz, H-3), 5.10 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 35.5 (C-1), 27.8 (C-2), 79.1 (C-3), 37.4 (C-4), 51.1 (C-5), 19.1 (C-6), 28.1 (C-7), 134.1 (C-8), 133.7 (C-9), 39.1 (C-10), 21.7 (C-11), 28.3 (C-12), 44.2 (C-13), 50.2 (C-14), 31.0 (C-15), 29.9 (C-16),

49.8 (C-17), 15.8 (C-18), 20.3 (C-19), 36.0 (C-20), 19.1 (C-21), 35.4 (C-22), 24.9 (C-23), 125.3 (C-24), 131.0 (C-25), 25.9 (C-26), 17.8 (C-27), 24.6 (C-28), 28.2 (C-29), 15.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为大戟醇。

化合物 **7**: 白色粉末 (醋酸乙酯), mp 142~144 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.37 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-19a), 0.58 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-19b), 0.87 (3H, s, H-29), 0.88 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, H-21), 0.93 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-18), 1.01 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-27), 1.02 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-26), 3.51 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-28a), 3.73 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-28b), 3.74 (1H, dd, $J = 4.3, 13.6$ Hz, H-3), 4.66 (1H, brs, H-31a), 4.71 (1H, brs, H-31b); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 31.7 (C-1), 30.2 (C-2), 77.1 (C-3), 43.7 (C-4), 42.5 (C-5), 21.0 (C-6), 25.8 (C-7), 47.9 (C-8), 19.9 (C-9), 25.3 (C-10), 28.2 (C-11), 35.6 (C-12), 45.3 (C-13), 48.8 (C-14), 32.9 (C-15), 26.4 (C-16), 52.3 (C-17), 18.1 (C-18), 30.0 (C-19), 36.1 (C-20), 18.3 (C-21), 35.0 (C-22), 31.3 (C-23), 156.9 (C-24), 33.8 (C-25), 21.9 (C-26), 22.0 (C-27), 71.2 (C-28), 10.1 (C-29), 19.3 (C-30), 105.9 (C-31)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为 24-methylenecycloartane-3, 28-diol。

化合物 **8**: 白色针状结晶 (醋酸乙酯), mp 142~143 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.71 (3H, s, H-18), 0.88 (3H, s, H-28), 0.92 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-29), 0.96 (3H, s, H-19), 0.99 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 1.01 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 1.03 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 4.66 (1H, brs, H-30a), 4.71 (1H, brs, H-30b); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 35.0 (C-1), 31.2 (C-2), 76.5 (C-3), 39.2 (C-4), 47.1 (C-5), 20.7 (C-6), 28.2 (C-7), 133.6 (C-8), 134.6 (C-9), 36.3 (C-10), 21.8 (C-11), 25.6 (C-12), 44.5 (C-13), 49.9 (C-14), 31.3 (C-15), 31.1 (C-16), 50.4 (C-17), 15.7 (C-18), 18.7 (C-19), 36.5 (C-20), 18.2 (C-21), 35.0 (C-22), 30.8 (C-23), 156.9 (C-24), 33.8 (C-25), 21.9 (C-26), 22.0 (C-27), 24.4 (C-28), 15.1 (C-29), 106.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为钝叶甾醇。

化合物 **9**: 白色无定形粉末 (醋酸乙酯), mp 202~204 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 1.66 (3H, s, H-3a), 4.16 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1), 5.40 (1H,

d, $J = 5.4$ Hz, H-2); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 59.4 (C-1), 123.1 (C-2), 140.3 (C-3), 16.2 (C-3a), 39.9 (C-4), 25.1 (C-5), 36.7 (C-6), 32.7 (C-7), 19.7 (C-7a), 37.4 (C-8), 24.5 (C-9), 37.4 (C-10), 32.8 (C-11), 19.8 (C-11a), 37.3 (C-12), 24.8 (C-13), 39.4 (C-14), 28.0 (C-15), 22.6 (C-15a), 22.7 (C-16)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为叶绿醇。

化合物 **10**: 白色雪花状结晶 (无水乙醚), mp 218~220 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.74 (3H, s, H-18), 0.86 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, s, H-20), 2.08 (3H, s, H-17), 2.65 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-9), 3.75 (1H, s, H-14), 5.48 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-11); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 41.4 (C-1), 18.4 (C-2), 39.8 (C-3), 33.4 (C-4), 53.4 (C-5), 20.8 (C-6), 34.0 (C-7), 61.1 (C-8), 51.7 (C-9), 41.3 (C-10), 104.1 (C-11), 147.4 (C-12), 144.9 (C-13), 54.4 (C-14), 125.1 (C-15), 170.6 (C-16), 8.6 (C-17), 33.4 (C-18), 21.9 (C-19), 14.9 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **10** 为 jolkinolide A。

化合物 **11**: 白色粉末 (丙酮), mp 222~224 °C。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 1.85 (3H, s, H-10), 2.48 (3H, s, H-8), 3.77 (3H, s, H-11), 6.05 (1H, s, H-5), 14.25 (1H, s, H-9)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **11** 为 2, 4-二羟基-6-甲氧基-3-甲基苯乙酮。

化合物 **12**: 白色粉末 (丙酮), mp 104~106 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.91 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, H-21), 1.00 (3H, d, $J = 5.2$ Hz, H-26), 1.02 (3H, d, $J = 5.2$ Hz, H-27), 1.05 (3H, s, H-18), 1.05 (3H, s, H-30), 1.10 (3H, s, H-28), 4.67 (1H, brs, H-31b), 4.72 (1H, brs, H-31a); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 33.5 (C-1), 37.5 (C-2), 216.4 (C-3), 50.2 (C-4), 48.4 (C-5), 21.5 (C-6), 28.2 (C-7), 47.8 (C-8), 21.0 (C-9), 26.0 (C-10), 26.7 (C-11), 25.6 (C-12), 45.3 (C-13), 48.7 (C-14), 35.1 (C-15), 25.9 (C-16), 52.3 (C-17), 18.1 (C-18), 29.6 (C-19), 36.1 (C-20), 18.2 (C-21), 35.4 (C-22), 31.3 (C-23), 156.9 (C-24), 33.8 (C-25), 21.9 (C-26), 22.0 (C-27), 21.0 (C-28), 22.3 (C-29), 19.4 (C-30), 106.1 (C-30a)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为 24-亚甲基-9, 19-环羊毛甾酮。

化合物 **13**: 淡黄色脂状体。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.84 (3H, t, $J = 6.4$ Hz, H-16'), 0.88 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-18), 1.07 (3H, s, H-17), 1.18 (3H, s,

H-16), 1.77 (3H, s, H-19), 2.48 (1H, d, $J = 19.2$ Hz, H-5a), 3.99 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-20b), 4.02 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-20a); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 161.5 (C-1), 176.0 (C-1'), 132.8 (C-2), 34.2 (C-2'), 209.5 (C-3), 73.7 (C-4), 38.5 (C-5), 139.9 (C-6), 130.3 (C-7), 39.1 (C-8), 76.7 (C-9), 55.7 (C-10), 36.2 (C-11), 29.6 (C-12), 63.3 (C-13), 31.8 (C-14), 22.7 (C-15), 23.2 (C-16), 14.1 (C-16'), 15.3 (C-17), 18.5 (C-18), 10.1 (C-19), 68.2 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **13** 为 12-去氧佛波醇-13-十六酸酯。

化合物 **14**: 黄色油状物。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.75 (3H, s, H-19), 0.81 (3H, s, H-18), 0.84 (3H, d, $J = 6.4$ Hz), 0.85 (3H, s, H-28), 0.99 (6H, s, H-30, 29), 1.61 (3H, s, H-26), 1.68 (3H, s, H-27), 3.22 (1H, dd, $J = 11.4, 3.6$ Hz, H-3), 5.10 (1H, brs, H-24), 5.25 (1H, brs, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 37.2 (C-1), 27.7 (C-2), 79.3 (C-3), 39.0 (C-4), 50.6 (C-5), 24.0 (C-6), 117.8 (C-7), 145.9 (C-8), 48.9 (C-9), 35.0 (C-10), 18.2 (C-11), 33.8 (C-12), 43.5 (C-13), 51.3 (C-14), 34.0 (C-15), 28.5 (C-16), 53.2 (C-17), 22.1 (C-18), 13.1 (C-19), 35.2 (C-20), 18.6 (C-21), 25.4 (C-22), 35.8 (C-23), 125.2 (C-24), 131.0 (C-25), 17.7 (C-26), 25.6 (C-27), 14.7 (C-28), 27.6 (C-29), 27.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **14** 为 butyrospermol。

参考文献

- [1] 吴起成, 唐于平, 丁安伟, 等. 狼毒大戟中二萜和三萜类成分 [J]. 中国天然药物, 2010, 8(2): 101-103.
- [2] 何华红, 刘肃, 李薇, 等. 月腺大戟及狼毒大戟体外抗肿瘤药理活性对比研究 [J]. 中药材, 2011, 34(6): 950-952.
- [3] 王金兰, 王玉起, 李涛, 等. 新鲜狼毒大戟根部化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 33(9): 1406-1409.
- [4] 马良, 王欢, 王金兰, 等. 狼毒大戟地上部分化学成分研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报, 2012, 28(6): 27-29.
- [5] 杨大松, 李资磊, 魏建国, 等. 霸王鞭的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(5): 2039-2043.
- [6] Kato T, Frei B, Heinrich M, *et al.* Antibacterial hydroperoxysterols from *Xanthosoma robustum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(4): 1191-1195.
- [7] 罗永明, 刘爱华, 余邦伟, 等. 中草药珊瑚的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(17): 1296-1298.
- [8] 浮光苗, 余伯阳, 朱丹妮. 月腺大戟化学成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2003, 34(4): 377-379.
- [9] Zhang L, Gao L, Li Z, *et al.* Bio-Guided isolation of the cytotoxic terpenoids from the roots of *Euphorbia kansui* against human normal cell lines L-O2 and GES-1 [J]. *Int J Mol Sci*, 2012, 13: 11247-11259.
- [10] Deng B, Mu S Z, Hao X J. Chemical constituents from *Euphorbia ebracteolata* [J]. *Chin J Nat Med*, 2010, 8(3): 183-185.
- [11] 金丽, 卢嘉, 金永生, 等. 海南狗牙花化学成分研究 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(4): 271-274.
- [12] 郑晓珂, 董三丽, 冯卫生, 等. 浅裂鳞毛蕨地上部分化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(4): 434-436.
- [13] 尚小雅, 王若兰, 尹素琴, 等. 紫红曲代谢产物中的甾体成分 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(14): 1809-1811.
- [14] 周琪, 陈立, 陈权威, 等. 构棘根化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(9): 1444-1446.