

猫眼草化学成分的研究

张文静, 翁连进, 易立涛, 耿 頔*

华侨大学化工学院, 福建 厦门 361021

摘要: 目的 研究猫眼草 *Euphorbia lunulata* 的化学成分。方法 利用硅胶、凝胶等柱色谱法进行分离和纯化, 通过理化性质和核磁共振波谱进行化合物的结构鉴定。结果 从猫眼草 90%乙醇提取物中分离得到了 17 个化合物, 分别鉴定为正二十八烷醇 (1)、 β -谷甾醇 (2)、咖啡酸十八烷酯 (3)、cycloart-23Z-en-3 β ,25-diol (4)、东莨菪素 (5)、24-亚甲基环阿尔廷醇 (6)、豆甾醇 (7)、短叶苏木酚 (8)、*o*-phthalic acid bis-(2-ethyl decyl)-ester (9)、阿魏酸二十六烷酯 (10)、东莨菪素苷 (11)、 β -香树脂醇 (12)、没食子酸 (13)、蔗糖 (14)、17-羟基-岩大戟内酯 A (15)、岩大戟内酯 A (16)、岩大戟内酯 B (17)。结论 化合物 1、3、8~12、14~17 均为首次从该植物中分离得到, 化合物 9 为首次从大戟属中分离得到。

关键词: 大戟科; 猫眼草; 24-亚甲基环阿尔廷醇; β -香树脂醇; 岩大戟内酯 A

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)04-0554-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.04.005

Chemical constituents in whole herb of *Euphorbia lunulata*

ZHANG Wen-jing, WENG Lian-jin, YI Li-tao, GENG Di

College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the whole herb of *Euphorbia lunulata*. **Methods** The compounds were separated and purified by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography. The structures of the compound were identified on the basis of chemical and spectral methods. **Results** Seventeen compounds were isolated from 90% ethanol extract from the whole herbs of *E. lunulata* and identified as 1-octacosanol (1), β -sitosterol (2), octadecyl caffeate (3), cycloart-23Z-en-3 β ,25-diol (4), scopoletin (5), 24-methylenecycloartanol (6), stigmasterol (7), vifolin (8), *o*-phthalic acid bis-(2-ethyl decyl)-ester (9), ferulic acid hexacosyl ester (10), scopoletin-7-glucoside (11), β -amyrin (12), gallic acid (13), sucrose (14), 17-hydroxyjolkinalide A (15), jolkinalide A (16), and jolkinalide B (17). **Conclusion** Compounds 1, 3, 8—12 and 14—17 are isolated from this plant for the first time, and compound 9 is isolated from the plants of *Euphorbia* L. for the first time.

Key words: Euphorbiaceae; *Euphorbia lunulata* Bge.; 24-methylenecycloartanol; β -amyrin; jolkinalide A

猫眼草 *Euphorbia lunulata* Bge. 又名华北大戟, 为大戟科 (Euphorbiaceae) 大戟属植物猫眼草的全草, 分布于东北、华北及山东等地, 全草入药^[1], 具有祛痰、镇咳、平喘、拔毒止痒功效^[2]。猫眼草药用历史悠久, 但国内外对猫眼草的研究主要集中在黄酮类的化合物上, 为全面探究猫眼草的活性成分, 本实验对猫眼草全草的化学成分进行了进一步的研究, 从猫眼草 90%乙醇提取物中分离得到 17 个化合物, 分别为正二十八烷醇 (1-octacosanol, 1)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 2)、咖啡酸十八烷酯 (octadecyl caffeate, 3)、cycloart-23Z-en-3 β ,25-diol

(4)、东莨菪素 (scopoletin, 5)、24-亚甲基环阿尔廷醇 (24-methylenecycloartanol, 6)、豆甾醇 (stigmasterol, 7)、短叶苏木酚 (vifolin, 8)、*o*-phthalic acid bis-(2-ethyl decyl)-ester (9)、阿魏酸二十六烷酯 (ferulic acid hexacosyl ester, 10)、东莨菪素苷 (scopoletin-7-glucoside, 11)、 β -香树脂醇 (β -amyrin, 12)、没食子酸 (gallic acid, 13)、蔗糖 (sucrose, 14)、17-羟基-岩大戟内酯 A (17-hydroxyjolkinalide A, 15)、岩大戟内酯 A (jolkinalide A, 16) 和岩大戟内酯 B (jolkinalide B, 17)。化合物 1、3、8~12、14~17 均为首次从该植物中分离得到。

收稿日期: 2015-10-28

作者简介: 张文静, 女, 硕士研究生在读, 研究方向为天然产物化学。Tel: 18850337624 E-mail: 1300507066@hqu.edu.cn

*通信作者 耿 頔, 女, 博士, 讲师, 研究方向为天然活性成分的研究与开发。Tel: 18850174219 E-mail: gengdi@hqu.edu.cn

1 仪器与材料

Bruker-500 MHz 核磁共振谱仪(Bruker 公司); Hp-100 型质谱仪(LC/MSD Sytem, ESI Mode); 电子天平 BS224S(德国赛多利斯仪器公司); DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); N-1000 旋转蒸发仪(日本东京理化器械株式会社)。柱色谱硅胶(100~200、200~300、300~400 目)和薄层色谱硅胶 GF₂₅₄(青岛海洋化工), Sephadex LH-20(Pharmacia 公司), ODS(C₁₈, 30~50 μm, 日本 Fuji), MCI 填料(三菱化工)。所用试剂均为分析纯(西陇化工)。

猫眼草于 2011 年 10 月采集于河北省广平县, 经中国药科大学秦民坚教授鉴定为大戟科大戟属植物猫眼草 *Euphorbia lunulata* Bge. 全草, 标本(11-102709)收藏于中国药科大学天然药物教研室。

2 提取与分离

干燥猫眼草全草 15 kg, 粉碎, 用 90%乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 滤液浓缩, 得到乙醇浸膏 2.5 kg, 混悬于水中, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取, 回收溶剂后得到石油醚部分 256.5 g, 氯仿部分 205.4 g, 醋酸乙酯部位 144.6 g。石油醚部分经硅胶(100~200 目)柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯(50:0→0:100)为洗脱剂梯度洗脱得到 8 个流分 Fr. 1~8。Fr. 3(8.6 g)经硅胶(300~400 目)柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯(30:1→0:100)得到化合物 **1**(12.0 mg), Fr. 5(12.3 g)经硅胶柱色谱分离, 并结合 Sephadex LH-20 及 ODS 柱色谱最终得到化合物 **2**(13.4 mg)、**3**(15.8 mg)、**5**(20.5 mg)、**7**(15.3 mg)、**8**(13.4 mg), Fr. 6(6.4 g)经 ODS 反相柱, 甲醇-水(50:50→80:20)梯度洗脱, 得到化合物 **4**(10.2 mg)和 **10**(9.5 mg)。Fr. 7(10.2 g)经 MCI 及 Sephadex LH-20 得到化合物 **15**(10.3 mg)、**16**(19.2 mg)和 **17**(8.4 mg), Fr. 8(7.5 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱, 得到化合物 **9**(10.2 mg); 氯仿部分用硅胶柱色谱(氯仿-丙酮 100:1→1:1)梯度洗脱, 合并相同流分, 再经硅胶柱色谱反复分离及纯化得化合物 **6**(17.2 mg)、**11**(20.3 mg)、**12**(8.9 mg)和 **13**(15.1 mg)。醋酸乙酯部位用硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱(100:1→1:1), 得到 4 个流分 Fr. A~D, Fr. D 不断用硅胶柱色谱分离纯化, 得到化合物 **14**(18.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末(石油醚-醋酸乙

酯), 分子式为 C₂₈H₅₈O, EI-MS m/z : 392 [M-H₂O]。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 3.65 (2H, t, J = 6.8 Hz, H-1), 1.57 (2H, m, H-2), 0.89 (3H, t, J = 6.8 Hz, H-28); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 63.1 (C-1), 32.8 (C-2), 25.7 (C-3), 31.9, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7 (多个亚甲基 C 信号, C-4~27), 14.1 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为正二十八烷醇。

化合物 **2**: 无色针状晶体(丙酮), IR 光谱数据与 β-谷甾醇的 IR 光谱数据一致, 与对照品 TLC, 其 R_f 值一致, 混合熔点不下降, 鉴定为 β-谷甾醇。

化合物 **3**: 白色粉末(丙酮), FeCl₃ 反应显阳性, 分子式 C₂₇H₄₄O₄, ESI-MS m/z : 431 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 9.58 (1H, s, 3-OH), 9.06 (1H, s, 4-OH), 7.41 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-3), 6.89 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-2), 4.11 (2H, d, J = 6.6 Hz, H-1''), 1.70 (2H, m, H-2''), 1.27~1.70 (30H, m, H-3''~17''), 0.89 (3H, t, J = 6.6 Hz, H-18''); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 168.1 (C-1), 141.1 (C-2), 144.0 (C-3), 127.7 (C-1'), 114.6 (C-2'), 146.5 (C-3'), 145.0 (C-4'), 115.6 (C-5'), 122.4 (C-6'), 65.0 (C-1''), 26.0 (C-2''), 22.7~31.9 (C-3''~17''), 14.0 (C-18'')。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为咖啡酸十八烷酯。

化合物 **4**: 无色针状结晶(甲醇), 分子式 C₃₀H₅₀O₂, EI-MS m/z : 442 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.60 (2H, dd, J = 3.0, 4.5 Hz, H-23, 24), 1.31 (3H, s, H-27), 1.25 (3H, s, H-26), 0.89 (3H, d, J = 4.0 Hz, H-21), 0.33, 0.55 (各 1H, d, J = 4.0 Hz, H-19); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 31.9 (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), 26.3 (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), 139.3 (C-23), 125.6 (C-24), 70.7 (C-25), 29.9 (C-26), 29.9 (C-27), 14.0 (C-28), 25.4 (C-29), 14.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为 cycloart-23Z-en-3β,25-diol。

化合物 **5**: 无色针状结晶(丙酮), 分子式 C₁₀H₈O₄, ESI-MS m/z : 193 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.96 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 7.18

(1H, s, H-5), 6.79 (1H, s, H-8), 6.17 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 3.90 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 161.5 (C-2), 113.5 (C-3), 144.8 (C-4), 151.3 (C-5), 103.9 (C-6), 152.0 (C-7), 110.2 (C-8), 146.2 (C-9), 112.3 (C-10), 56.9 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为东莨菪素。

化合物 **6**: 白色无定形粉末 (甲醇)。分子式 $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}$, EI-MS m/z : 440 $[\text{M}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.28 (1H, m, H-3), 0.97 (3H, s, H-18), 0.90 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, H-21), 0.33, 0.55 (各 1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-19); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 31.9 (C-1), 29.7 (C-2), 78.8 (C-3), 40.5 (C-4), 47.1 (C-5), 21.1 (C-6), 28.2 (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), 26.5 (C-16), 52.3 (C-17), 18.0 (C-18), 29.4 (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), 22.7 (C-27), 19.3 (C-28), 14.1 (C-29), 25.4 (C-30), 105.9 (C-31)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为 24-亚甲基环阿尔廷醇。

化合物 **7**: 无色针状结晶 (醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应阳性; 分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$, ESI-MS m/z : 411 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.34 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-6), 5.16 (1H, dd, $J = 15.0, 8.5$ Hz, H-22), 5.03 (1H, dd, $J = 15.0, 8.5$ Hz, H-23), 3.52 (1H, m, H-3a); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.3 (C-1), 31.9 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 32.0 (C-7), 32.0 (C-8), 50.8 (C-9), 36.5 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.1 (14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.8 (C-17), 11.4 (C-18), 19.4 (C-19), 40.5 (C-20), 19.8 (C-21), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 50.2 (C-24), 31.7 (C-25), 25.4 (C-26), 19.1 (C-27), 24.3 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为豆甾醇。

化合物 **8**: 淡黄色针晶 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 247 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.26 (1H, s, H-7), 3.32 (2H, t, $J = 3.8$ Hz, H-10), 3.15 (2H, t, $J = 3.8$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 149.2 (C-2), 115.6 (C-3), 140.2 (C-3a), 145.1 (C-4), 141.5 (C-5), 144.3 (C-6), 108.1 (C-7), 113.3 (C-7a), 160.6 (C-8), 23.8 (C-9), 33.1 (C-10), 195.6 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化

合物 **8** 为短叶苏木酚。

化合物 **9**: 黄色油状物 (氯仿), 分子式 $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_4$, EI-MS m/z : 502 $[\text{M}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.75 (2H, dd, $J = 3.5, 6.0$ Hz, H-4, 5), 4.24 (2H, dd, $J = 5.5, 11.0$ Hz, H-1', 1''), 1.68 (2H, m, H-2', 2''), 0.92 (6H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4''', 4'''), 0.88 (6H, t, $J = 6.5$ Hz, H-10', 10''); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 132.4 (C-1, 2), 128.8 (C-3, 6), 130.9 (C-4, 5), 68.2 (C-1', 1''), 38.7 (C-2', 2''), 30.4 (C-3', 3''), 23.7 (C-4', 4''), 29.7 (C-5', 5''), 29.4 (C-6', 6''), 28.9 (C-7', 7''), 31.9 (C-8', 8''), 22.7 (C-9', 9''), 14.1 (C-10', 10''), 23.0 (C-3''', 3'''), 11.0 (C-4''', 4'''), 167.8 (C = O)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为 *o*-phthalic acid bis-(2-ethyl decyl)-ester。

化合物 **10**: 无色针状结晶 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_4$, ESI-MS m/z : 581 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.60 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.06 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.02 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, H-6), 6.90 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.28 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 4.18 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 3.91 (3H, s, 3-OCH₃), 1.68 (2H, d, $J = 6.7$ Hz, H-2'), 1.25 (46H, m, H-3'~25'), 0.87 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, H-26'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 127.0 (C-1), 109.3 (C-2), 146.7 (C-3), 147.9 (C-4), 115.6 (C-5), 123.0 (C-6), 144.6 (C-7), 114.7 (C-8), 167.4 (9-C = O), 64.6 (C-1'), 55.9 (3-OCH₃), 22.7 (C-2'), 22.7~31.9 (C-3'~25'), 14.1 (C-26')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为阿魏酸二十六烷酯。

化合物 **11**: 白色粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$, ESI-MS m/z : 377 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.96 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.29 (1H, s, H-5), 6.35 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 5.08 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1'), 3.82 (3H, s, Glc-H-6'); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 160.4 (C-2), 113.2 (C-3), 144.1 (C-4), 110.1 (C-5), 145.9 (C-6), 149.8 (C-7), 102.9 (C-8), 148.8 (C-9), 112.2 (C-10), 99.4 (Glc-C-1), 72.9 (Glc-C-2), 76.9 (Glc-C-3), 69.5 (Glc-C-4), 76.6 (Glc-C-5), 60.5 (Glc-C-6), 55.9 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为东莨菪素苷。

化合物 **12**: 无色针状结晶 (丙酮), Liebermann-Burchard 反应阳性; 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, EI-MS m/z : 427 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.18

(1H, t, $J = 4.0$ Hz, H-12), 3.27 (1H, dd, $J = 11.2, 5.2$ Hz, H-3), 0.79~1.14 (24H, s, H-23~30); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.1 (C-1), 26.9 (C-2), 80.9 (C-3), 37.7 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 32.6 (C-7), 39.8 (C-8), 47.5 (C-9), 38.3 (C-10), 23.5 (C-11), 121.6 (C-12), 145.2 (C-13), 41.7 (C-14), 28.4 (C-15), 26.9 (C-16), 32.5 (C-17), 46.8 (C-18), 47.2 (C-19), 31.1 (C-20), 37.1 (C-21), 36.8 (C-22), 28.0 (C-23), 15.6 (C-24), 16.7 (C-25), 16.8 (C-26), 26.1 (C-27), 26.9 (C-28), 33.3 (C-29), 23.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为 β -香树脂醇。

化合物 **13**: 白色粉末 (丙酮), 溴甲酚绿反应呈阳性。FeCl₃ 反应阳性; 分子式 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$, ESI-MS m/z : 171 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 12.23 (1H, brs, 1-COOH), 9.16 (3H, brs, H-3, 4, 5), 6.92 (2H, s, H-2, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 120.7 (C-1), 109.0 (C-2, 6), 145.6 (C-3), 138.2 (C-4), 145.3 (C-5), 167.7 (1-COOH)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为没食子酸。

化合物 **14**: 白色颗粒状结晶 (甲醇), Molish 反应显阳性; 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, EI-MS m/z : 342 $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.20 (1H, d, $J = 3.7$ Hz, H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 104.4 (C-1), 83.0 (C-2), 77.4 (C-3), 74.7 (C-4), 60.9 (C-5), 62.5 (C-6), 92.2 (C-1'), 72.0 (C-2'), 73.2 (C-3'), 70.3 (C-4'), 73.3 (C-5'), 62.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为蔗糖。

化合物 **15**: 无色针晶 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$, ESI-MS m/z : 331 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.58 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-11), 4.58 (2H, s, H-17), 4.20 (1H, s, H-14), 2.67 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-9), 1.82 (1H, m, H-6), 1.72 (1H, m, H-1), 1.53 (1H, m, H-5), 1.49 (1H, m, H-3), 1.23 (2H, m, H-7), 0.97 (3H, s, H-18), 0.88 (3H, s, H-19), 0.77 (3H, s, H-20); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 39.5 (C-1), 18.0 (C-2), 41.1 (C-3), 33.1 (C-4), 53.1 (C-5), 20.4 (C-6), 33.5 (C-7), 61.0 (C-8), 51.4 (C-9), 41.1 (C-10), 105.9 (C-11), 147.1 (C-12), 146.6 (C-13), 54.3 (C-14), 169.2 (C-15), 127.9 (C-16), 55.3 (C-17), 32.9 (C-18), 21.3 (C-19), 14.5 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为 17-羟基-岩大戟内酯 A。

化合物 **16**: 无色针晶 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$,

ESI-MS m/z : 337 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.52 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-11), 3.84 (1H, s, H-14), 2.67 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-9), 2.08 (3H, s, H-17), 0.97 (3H, s, H-20), 0.88 (3H, s, H-19), 0.76 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 41.0 (C-1), 17.8 (C-2), 33.5 (C-3), 32.7 (C-4), 53.0 (C-5), 20.3 (C-6), 32.9 (C-7), 60.8 (C-8), 51.4 (C-9), 39.3 (C-10), 104.3 (C-11), 147.0 (C-12), 145.1 (C-13), 54.0 (C-14), 124.6 (C-15), 170.8 (C-16), 7.6 (C-17), 29.3 (C-18), 21.1 (C-19), 14.3 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **16** 为岩大戟内酯 A。

化合物 **17**: 无色针晶 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$, ESI-MS m/z : 329 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 4.05 (1H, brs, H-11), 3.34 (1H, s, H-14), 2.31 (1H, s, H-9), 2.10 (3H, s, H-17), 0.96 (3H, s, H-18), 0.86 (3H, s, H-19), 0.80 (3H, s, H-20); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 40.9 (C-1), 18.0 (C-2), 38.7 (C-3), 38.9 (C-4), 48.0 (C-5), 20.4 (C-6), 35.1 (C-7), 66.0 (C-8), 60.8 (C-9), 47.3 (C-10), 55.0 (C-11), 85.0 (C-12), 148.5 (C-13), 53.1 (C-14), 130.0 (C-15), 169.7 (C-16), 8.0 (C-17), 15.0 (C-18), 21.3 (C-19), 33.0 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **17** 为岩大戟内酯 B。

参考文献

- [1] 贺士元, 荆其华, 尹祖堂. 北京植物志 [M]. 北京: 北京出版社, 1992.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [3] 郭生虎, 朱金霞. 钩腺大戟根的化学成分研究 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37(15): 6992-6993.
- [4] 吕洁, 孔令义. 田基黄的化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2007, 9(11): 12-14.
- [5] Tanaka R, Ida T, Kita S, *et al.* A 3,4-seco-8 β H-fernadienoic acid and other constituents from *Euphorbia chamaesyce* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(4): 1163-1168.
- [6] 李胜华, 李爱民, 伍贤进. 接骨草化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1502-1504.
- [7] De Pascual T J, Urones J G, Marcos I S, *et al.* Triterpenes from *Euphorbia broteri* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(6): 1767-1776.
- [8] 吴月霞, 张伟, 李继成, 等. 尾叶香茶菜化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2402-2406.
- [9] 张莉, 杨杰, 陈筱清, 等. 翻白草的化学成分 [J].

- 植物资源与环境学报, 2010, 19(2): 94-96.
- [10] Shah S M, Shah A A, Ullah F, *et al.* A new trypsin inhibitory phthalic acid ester from *Heliotropium strigosum* [J]. *Med Chem Res*, 2014, 23(6): 2712-2714.
- [11] 王国艳, 吴弢, 林平川, 等. 紫菀酚类化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(10): 52-54.
- [12] 达娃卓玛, 周 燕, 白 央, 等. 绵头雪莲花的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(9): 1032-1035.
- [13] 王静媛, 田福利, 方 利, 等. 蒙椴树叶化学成分的研究 [J]. 药物分析杂志, 2005, 25(9): 1019-1021.
- [14] 左文健, 陈惠琴, 李晓东, 等. 苦丁茶叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(1): 18-20.
- [15] 陈晓晓, 杨尚军, 白少岩. 中华猕猴桃根化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(5): 841-843.
- [16] 王金兰, 王玉起, 李 涛, 等. 新鲜狼毒大戟根化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 33(9): 1406-1409.
- [17] 赵 明, 孙伟健, 陈丽杰, 等. 狼毒大戟地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(19): 2752-2756.
- [18] 王文祥, 丁杏苞. 月腺大戟中二萜化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1998, 33(2): 49-52.