

泽漆化学成分研究

秦友沐, 吴艳萍, 欧杜哈, 蒋建勤*

中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 211198

摘要: 目的 研究泽漆 *Euphorbia helioscopia* 的化学成分。方法 利用大孔树脂, 正、反相硅胶柱, MCI 及 Sephadex LH-20 柱色谱进行分离纯化, 根据波谱数据及理化性质鉴定化合物结构。结果 从泽漆全草 95%乙醇提取物中分离鉴定 16 个化合物, 包括 4 个萜类化合物: 泽漆内酯戊 (1)、对映-16 β ,17-二羟基-贝壳杉烷-3-酮 (2)、齐墩果酸 (3)、白桦脂酸 (4); 6 个酚性化合物: 苯甲酸 (5)、没食子酸乙酯 (6)、3,3',4,4'-四羟基联苯 (7)、短叶苏木酚 (8)、6-羟基-7,8-二氧亚甲基香豆素 (9)、3,3'-二甲氧基鞣花酸 (10); 5 个黄酮类化合物: 芹菜素 (11)、3'-甲氧基木犀草素 (12)、金丝桃苷 (13)、柚皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷 (14)、杨梅素-3'-O- β -D-葡萄糖苷 (15) 及 1 个甾体化合物: 3 β -羟基-胆甾-5-烯 (16)。结论 化合物 7~10、12 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 2~5、14~15 首次从该植物分离得到。

关键词: 泽漆; 萜类化合物; 酚性化合物; 黄酮类化合物; 泽漆内酯戊; 短叶苏木酚; 3,3'-二甲氧基鞣花酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)07-1520-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.07.006

Chemical constituents from *Euphorbia helioscopia*

QIN You-mu, WU Yan-ping, OU Du-ha, JIANG Jian-qin

Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from *Euphorbia helioscopia*. **Methods** The compounds were isolated and purified using macroporous resin, silica gel column, ODS, MCI gel and Sephadex LH-20, and their structures were elucidated on the basis of spectral data and physicochemical properties. **Results** Sixteen compounds were isolated from 95% ethyl alcohol extract from the whole arial of *E. helioscopia* and identified as four terpenoids: helioscopinolide E (1), ent-kaurane-3-oxo-16 β -17-diol (2), oleanolic acid (3), betulinic acid (4); six phenolics: benzoic acid (5), ethyl gallate (6), 3,3',4,4'-tetrahydroxy diphenyl (7), brevifolin (8), 6-hydroxy-7,8-methylenedioxy coumarin (9), 3,3'-di-O-methylellagic acid (10); and five phenolics: apigenin (11), chrysoeriol (12), hyperin (13), naringenin-7-O- β -D-glucoside (14), cannabiscitrin (15), and 3 β -hydroxy-cholesta-5-ene (16). **Conclusion** Compounds 7—10 and 12 are isolated from this genus for the first time. Compounds 2—5 and 14—15 are isolated from this plant for the first time. **Key words:** *Euphorbia helioscopia* L.; terpenoids; phenolics; flavonoids; helioscopinolide E; brevifolin; 3,3'-di-O-methylellagic acid

泽漆为大戟科植物泽漆 *Euphorbia helioscopia* L. 的干燥全草, 分布于除新疆、西藏以外的全国各地, 别名猫眼草、五风灵等。泽漆味苦, 性微寒, 归肺、小肠、大肠经, 具有很好的利水消肿、消痰退热、散结杀虫等功效^[1]。泽漆中的主要化学成分包括二萜、黄酮、多酚等, 现代药理研究表明泽漆具有抗肿瘤、抗炎、抗菌、清除自由基等功效^[2-3]。因此对泽漆的化学成分进行研究, 有助于深入了解其化学成分与药理活性之间的关系。本实验对泽漆进行了

系统的化学成分研究, 从中分离得到 4 个萜类化合物: 泽漆内酯戊(helioscopinolide E, 1)、对映-16 β ,17-二羟基-贝壳杉烷-3-酮 (ent-kaurane-3-oxo-16 β -17-diol, 2)、齐墩果酸 (oleanolic acid, 3)、白桦脂酸 (betulinic acid, 4); 6 个酚性化合物: 苯甲酸(benzoic acid, 5)、没食子酸乙酯 (ethyl gallate, 6)、3,3',4,4'-四羟基联苯 (3,3',4,4'-tetrahydroxy diphenyl, 7)、短叶苏木酚 (brevifolin, 8)、6-羟基-7,8-二氧亚甲基香豆素 (6-hydroxy-7,8-methylenedioxy coumarin, 9)、

收稿日期: 2018-01-06

基金项目: 中国药科大学大学生创新训练计划项目 (201610316223)

作者简介: 秦友沐 (1989—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为中药化学成分研究及新药开发。E-mail: qinyoumu0509@163.com

*通信作者 蒋建勤, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药及天然药物活性成分的提取分离、结构鉴定和天然产物结构改造、全合成。E-mail: cpujq@aliyun.com

3,3'-二甲氧基鞣花酸 (3,3'-di-*O*-methylelagic acid, **10**); 5个黄酮类化合物: 芹菜素 (apigenin, **11**)、3'-甲氧基木犀草素 (chrysoeriol, **12**)、金丝桃苷 (hyperin, **13**)、柚皮素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (naringenin-7-*O*- β -*D*-glucoside, **14**)、杨梅素-3'-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (cannabiscitrin, **15**) 及 1个甾体化合物: 3 β -羟基胆甾-5-烯 (3 β -hydroxy-cholesta-5-ene, **16**)。其中, 化合物 **7**~**10**、**12** 为首次从该属植物分到, 化合物 **2**~**5**、**14**~**15** 首次从泽漆中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker ACF-400 MHz 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Agilent 1100 Series LC-MSD Trap 质谱仪 (Agilent 公司); 旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄、柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目) 购于青岛海洋化工厂; 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech 公司); ODS (40~60 μ m, YMC 公司); 大孔树脂 D101 (青岛海洋化工有限公司); 所用试剂均为分析纯 (上海凌峰化学试剂有限公司)。

泽漆于 2016 年 3 月采于江苏江宁, 经中国药科大学秦民坚教授鉴定为泽漆 *Euphorbia helioscopia* L. 全草, 凭证标本 (20160312) 存放于中国药科大学天然药物化学教研室。

2 提取与分离

泽漆干燥全草 6.5 kg, 95%乙醇热回流提取 3 次, 滤过, 合并提取液, 减压浓缩得总浸膏 1.0 kg。浸膏加水混悬, 依次用石油醚 (4 $\times$ 3 L)、醋酸乙酯 (4 $\times$ 3 L)、水饱和正丁醇 (4 $\times$ 3 L) 萃取, 得到石油醚萃取部位浸膏 200 g、正丁醇萃取部位浸膏 300 g。石油醚部位经硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (100:1 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, 得到 6 个馏份 (Fr. 1~6)。Fr. 2 (50 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 (70:1 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, 得到 8 个亚馏份 Fr. 2-1~2-8。Fr. 2-3 经反复硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 50:1 $\rightarrow$ 7:1) 洗脱, 结合 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (氯仿-甲醇 3:1) 得到化合物 **16** (20 mg); Fr. 5 (10 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 (60:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 得到 5 个亚馏份 Fr. 5-1~5-5。Fr. 5-2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (氯仿-甲醇 2:1) 纯化得到化合物 **1** (10 mg); Fr. 5-3 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (氯仿-甲醇 2:1) 结合重结晶得化合物 **2** (7 mg); Fr. 6 (20 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 (40:

1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 得到 7 个亚馏份 Fr. 6-1~6-7。Fr. 6-2 经反复硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 20:1 $\rightarrow$ 1:1) 洗脱, 结合 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (氯仿-甲醇 1:1) 得到化合物 **3** (20 mg) 和化合物 **4** (50 mg)。正丁醇部位 (300 g) 上 D101 大孔树脂柱色谱 (水-乙醇 100:0、70:30、50:50、30:70、0:100) 得 5 个馏份 (Fr. 1~5)。Fr. 4 (5 g) 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (20:1 $\rightarrow$ 0:100) 洗脱得 4 个亚馏份 Fr. 4-1~4-4。Fr. 4-2 经反相硅胶柱色谱 (50%~60%甲醇-水梯度洗脱) 结合 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 得化合物 **5** (15 mg); Fr. 4-3 经反相硅胶柱色谱 (40%~50%甲醇-水梯度洗脱) 结合甲醇重结晶纯化得化合物 **6** (30 mg)。Fr. 3 (50 g) 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (10:1 $\rightarrow$ 0:1) 洗脱得 8 个亚馏份 Fr. 3-1~3-8。Fr. 3-3 经抽滤结合甲醇重结晶得化合物 **8** (200 mg); Fr. 3-5 经反相硅胶柱色谱 (甲醇-水 40%~50%) 及 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 结合甲醇重结晶得化合物 **7** (10 mg) 和化合物 **10** (80 mg); Fr. 3-1 经反复反相硅胶柱色谱 (甲醇-水 10:40 $\rightarrow$ 30:20) 结合 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 得化合物 **9** (20 mg)。Fr. 2 组分里有黄色固体析出, 抽滤经反复甲醇重结晶得化合物 **13** (60 mg)。将 Fr. 2 (40 g) 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (8:1 $\rightarrow$ 0:1) 洗脱得 4 个亚馏份 Fr. 2-1~2-4。Fr. 2-1 (1 g) 经 MCI 柱色谱 (30%~40%甲醇-水梯度洗脱) 得 3 个亚馏份 Fr. 2-1-1~2-1-3, Fr. 2-1-2 经反相硅胶柱色谱 (甲醇-水 30%~40%梯度洗脱) 结合 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 得化合物 **11** (23 mg); Fr. 2-1-3 经反相硅胶柱色谱 (30%~40%甲醇-水梯度洗脱) 结合 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 得化合物 **12** (30 mg)。Fr. 2-3 (20 g) 上硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (8:1 $\rightarrow$ 0:1) 洗脱得 5 个亚馏份 Fr. 2-3-1~2-3-5。Fr. 2-3-2 (1 g) 经反相硅胶柱色谱 (20%~40%甲醇-水梯度洗脱) 及 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 结合甲醇重结晶得化合物 **14** (65 mg); Fr. 2-3-4 (4 g) 上硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (7:1 $\rightarrow$ 0:1) 洗脱得 3 个亚馏份, 在 Fr. 2-3-4-2 中有黄色固体析出, 抽滤, 经甲醇反复重结晶得化合物 **15** (100 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, 5%香草醛-浓硫酸显紫红色。ESI-MS m/z : 313 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₀H₂₆O₃。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.50 (1H, s, H-14),

4.95 (1H, dd, $J = 12.0, 4.0$ Hz, H-12), 2.68 (1H, m, H-2a), 2.54 (3H, overlapped, H-1b, 11b, 7b), 2.33 (1H, m, H-2b), 2.31 (1H, m, H-9), 2.20 (1H, m, H-7a), 1.76 (3H, s, H-20), 1.71 (1H, m, H-6b), 1.41~1.60 (4H, m, H-1a, 5, 6a, 11a), 1.04 (3H, s, H-17), 1.00 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 215.6 (C-3), 174.7 (C-16), 156.7 (C-13), 151.7 (C-8), 115.9 (C-15), 114.7 (C-14), 75.8 (C-12), 53.8 (C-5), 50.0 (C-9), 47.3 (C-4), 40.9 (C-10), 36.8 (C-1), 36.2 (C-7), 34.6 (C-2), 27.8 (C-11), 26.7 (C-17), 24.6 (C-6), 21.9 (C-18), 16.1 (C-19), 8.5 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为泽漆内酯戊。

化合物 **2**: 白色粉末, 5%香草醛-浓硫酸显紫红色。ESI-MS m/z : 319 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.53 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-17a), 3.42 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-17b), 2.50 (2H, dd, $J = 9.0, 6.0$ Hz, H-2), 2.11 (1H, m, H-1a), 2.06 (1H, brs, H-13a), 1.96 (1H, brs, H-14a), 1.77 (5H, overlapped, H-11, 12, 7a), 1.66 (2H, m, H-6), 1.58 (1H, m, H-7b), 1.24 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-9b), 1.12, 1.10, 1.05 (9H, s, $3 \times \text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 218.2 (C-3), 79.7 (C-16), 69.8 (C-17), 55.6 (C-5), 54.3 (C-9), 52.2 (C-15), 47.1 (C-4), 43.3 (C-8), 40.8 (C-14), 40.6 (C-13), 39.3 (C-7), 38.5 (C-10), 37.8 (C-1), 34.0 (C-2), 27.3 (C-18), 26.6 (C-12), 21.2 (C-19), 21.0 (C-6), 19.3 (C-11), 17.6 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为对映-16 β ,17-二羟基-贝壳杉烷-3-酮。

化合物 **3**: 白色粉末, 5%香草醛-浓硫酸显紫红色。ESI-MS m/z : 455 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.33 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 3.30 (1H, dd, $J = 11.4, 4.5$ Hz, H-3), 2.83 (1H, dd, $J = 13.8, 4.2$ Hz, H-18), 1.18, 1.07, 0.96, 0.94, 0.91, 0.82, 0.76 (21H, s, $7 \times \text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 182.3 (C-28), 143.8 (C-13), 122.8 (C-12), 79.3 (C-3), 55.0 (C-5), 47.5 (C-9), 46.6 (C-19), 46.0 (C-17), 41.6 (C-14), 41.0 (C-18), 39.3 (C-8), 38.8 (C-4), 38.5 (C-1), 37.1 (C-10), 33.6 (C-21), 33.1 (C-29), 32.6 (C-7), 32.4 (C-22), 30.7 (C-20), 28.1 (C-15), 27.7 (C-23), 27.3 (C-2), 25.8 (C-27), 23.6 (C-11), 23.3 (C-30), 23.0 (C-16), 18.3 (C-6), 17.2 (C-26), 15.5 (C-24), 15.4 (C-25)。以上数

据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为齐墩果酸。

化合物 **4**: 白色固体, 5%香草醛-浓硫酸显紫红色。ESI-MS m/z : 455 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 4.90 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-29), 4.75 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-29), 3.48 (1H, m, H-19), 3.30 (1H, dd, $J = 9.0, 7.2$ Hz, H-3), 1.83 (3H, s, H-23), 1.20 (3H, s, H-24), 1.08 (3H, s, H-25), 1.06 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-27), 0.83 (3H, s, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 179.0 (C-28), 151.8 (C-20), 110.3 (C-29), 78.6 (C-3), 57.0 (C-17), 56.6 (C-5), 51.4 (C-9), 50.1 (C-18), 48.2 (C-19), 43.2 (C-14), 41.4 (C-8), 39.9 (C-1), 39.7 (C-4), 39.1 (C-22), 38.1 (C-13), 37.9 (C-10), 35.2 (C-7), 33.4 (C-16), 31.6 (C-15), 30.7 (C-21), 29.1 (C-23), 28.6 (C-2), 26.5 (C-12), 21.6 (C-11), 20.0 (C-30), 19.1 (C-6), 16.8 (C-25, 26), 16.6 (C-24), 15.3 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为白桦脂酸。

化合物 **5**: 白色固体, 三氯化铁试剂显蓝绿色。ESI-MS m/z : 145 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.80 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-3, 7), 7.66 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-5), 7.50 (2H, dd, $J = 7.5, 7.2$ Hz, H-4, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 165.7 (-COOH), 132.3 (C-4), 132.0 (C-6), 131.8 (C-2), 131.7 (C-1), 128.6 (C-5), 128.3 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为苯甲酸。

化合物 **6**: 白色粉末, 三氯化铁试剂显蓝绿色。ESI-MS m/z : 221 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.20 (3H, s, $3 \times \text{Ar-OH}$), 6.95 (2H, s, H-3, 7), 4.22 (2H, q, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 1.27 (3H, t, $J = 6.0$ Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.3 (C-1), 146.0 (C-4, 6), 138.8 (C-5), 120.0 (C-2), 108.9 (C-3, 7), 60.6 (C-1'), 14.7 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为没食子酸乙酯。

化合物 **7**: 褐色粉末, 三氯化铁试剂呈墨绿色。ESI-MS m/z : 217 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.02 (2H, s, $2 \times \text{Ar-OH}$), 8.91 (2H, s, $2 \times \text{Ar-OH}$), 6.91 (2H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2, 2'), 6.79 (2H, dd, $J = 8.1, 2.1$ Hz, H-6, 6'), 6.74 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5, 5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100

MHz, DMSO- d_6) δ : 145.8 (C-4, 4'), 144.8 (C-3, 3'), 132.6 (C-1, 1'), 117.3 (C-6, 6'), 116.4 (C-5, 5'), 114.0 (C-2, 2')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为 3,3',4,4'-四羟基联苯。

化合物 **8**: 黄色粉末, 三氯化铁试剂呈墨绿色。ESI-MS m/z : 249 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{12}H_8O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.43 (3H, s, 3 $\times$ Ar-OH), 7.27 (1H, s, H-7), 3.43 (2H, brs, H-3), 2.50 (2H, m, H-2); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 196.0 (C-1), 159.6 (C-11), 149.7 (C-12), 145.4 (C-10), 144.7 (C-8), 141.9 (C-9), 140.5 (C-5), 115.9 (C-4), 113.7 (C-6), 108.4 (C-7), 33.5 (C-2), 24.3 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为短叶苏木酚。

化合物 **9**: 白色粉末, 三氯化铁试剂呈墨绿色。ESI-MS m/z : 229 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{10}H_6O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.03 (1H, s, Ar-OH), 7.36 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 6.28 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 6.71 (1H, s, H-5), 6.11 (2H, s, -OCH₂O-); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 159.7 (C-2), 149.4 (C-4), 144.0 (C-7), 136.7 (C-6), 133.7 (C-8), 132.0 (C-9), 113.7 (C-10), 112.9 (C-3), 109.1 (C-5), 103.5 (-OCH₂O-)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为 6-羟基-7,8-二氧亚甲基香豆素。

化合物 **10**: 白色固体, 三氯化铁试剂呈绿色。ESI-MS m/z : 329 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{16}H_{10}O_8$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.79 (2H, s, 4, 4'-OH), 7.53 (2H, s, H-5, 5'), 4.03 (6H, s, 3, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 159.0 (C-7, 7'), 152.7 (C-4, 4'), 141.7 (C-2, 2'), 140.7 (C-3, 3'), 112.7 (C-6, 6'), 112.2 (C-5, 5'), 111.9 (C-1, 1'), 61.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为 3,3'-二甲氧基鞣花酸。

化合物 **11**: 黄色粉末, 三氯化铁试剂呈墨绿色。ESI-MS m/z : 271 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{15}H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.64 (1H, s, 5-OH), 10.57 (1H, s, 4'-OH), 10.40 (1H, s, 7-OH), 7.89 (2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 184.0 (C-4), 166.8 (C-2), 165.8 (C-7), 163.2 (C-4'), 162.3 (C-5), 159.5 (C-9),

129.0 (C-2', 6'), 122.6 (C-1'), 117.0 (C-3', 5'), 104.8 (C-10), 104.3 (C-3), 100.0 (C-6), 95.0 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为芹菜素。

化合物 **12**: 黄绿色固体, 三氯化铁试剂呈墨绿色。ESI-MS m/z : 299 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{16}H_{12}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.86 (1H, brs, 7-OH), 9.98 (1H, brs, 4'-OH), 7.60 (1H, dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz, H-6'), 7.58 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.95 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.93 (1H, s, H-3), 6.60 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.90 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.8 (C-4), 164.1 (C-7), 163.8 (C-2), 161.5 (C-5), 157.4 (C-9), 150.8 (C-3'), 148.0 (C-4'), 121.8 (C-1'), 120.4 (C-6'), 115.8 (C-5'), 110.3 (C-2'), 103.4 (C-3), 103.2 (C-10), 98.8 (C-6), 94.1 (C-8), 56.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为 3'-甲氧基木犀草素。

化合物 **13**: 黄色固体, 三氯化铁试剂呈墨绿色。ESI-MS m/z : 487 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.64 (1H, s, 5-OH), 7.68 (1H, dd, $J = 2.1, 8.7$ Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.38 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.9 (C=O), 164.6 (C-7), 161.7 (C-5), 156.7 (C-2, 9), 148.9 (C-4'), 145.3 (C-3'), 133.9 (C-3), 122.5 (C-6'), 121.5 (C-1'), 116.4 (C-5'), 115.6 (C-2'), 104.4 (C-10), 102.2 (C-1'), 99.1 (C-6), 93.9 (C-8), 76.3 (C-5''), 73.6 (C-3''), 71.6 (C-2''), 68.4 (C-4''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为金丝桃苷。

化合物 **14**: 淡黄色粉末, 三氯化铁试剂呈墨绿色。ESI-MS m/z : 457 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{21}H_{22}O_{10}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.07 (1H, s, 5-OH), 9.62 (1H, s, 4'-OH), 7.34 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.16 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-8), 6.14 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-6), 5.54 (1H, dd, $J = 12.0, 3.0$ Hz, H-2), 4.97 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1''), 3.68 (1H, dd, $J = 9.0, 3.0$ Hz, H-6''), 3.42 (1H, dd, $J = 9.0, 6.0$ Hz, H-6''), 3.37 (1H, m, H-5''), 3.35 (1H, dd, $J = 15.0, 12.0$ Hz, H-3), 3.23 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-3''), 3.21 (1H, dd, $J = 9.0, 6.0$ Hz, H-2''),

3.18 (1H, dd, $J = 9.0, 6.0$ Hz, H-4''), 2.77 (1H, d, $J = 15.0, 3.0$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 197.0 (C-4), 167.0 (C-7), 164.0 (C-5), 163.0 (C-9), 157.8 (C-4'), 132.3 (C-1'), 128.0 (C-2', 6'), 116.52 (C-3', 5'), 100.5 (C-1''), 96.0 (C-6), 94.9 (C-8), 78.4 (C-2), 77.2 (C-3''), 76.8 (C-5''), 73.4 (C-2''), 69.4 (C-4''), 61.0 (C-6''), 42.1 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为柚皮素-7- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **15**: 黄色粉末, 三氯化铁试剂呈墨绿色。ESI-MS m/z : 503 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.45 (1H, s, 5-OH), 10.75 (1H, s, 7-OH), 9.40 (1H, brs, 4'-OH), 9.28 (1H, brs, 3'-OH), 8.80 (1H, brs, 3-OH), 7.56 (2H, brs, H-2', 6'), 6.46 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-6), 5.56 (1H, brs, H-1''), 3.58~4.56 (5H, m, H-2''~6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.8 (C-4), 164.0 (C-7), 160.6 (C-5), 156.0 (C-9), 146.3 (C-2), 145.9 (C-5'), 145.6 (C-3'), 137.3 (C-4'), 136.0 (C-3), 121.1 (C-1'), 110.9 (C-6'), 107.5 (C-2'), 103.0 (C-10), 102.9 (C-1''), 98.0 (C-6), 93.6 (C-8), 77.2 (C-5''), 75.9 (C-3''), 73.3 (C-2''), 69.4 (C-4''), 60.7 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为杨梅素-3'- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **16**: 白色针状固体, 5%香草醛-浓硫酸显紫红色。ESI-MS m/z : 383 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.38 (1H, m, H-6), 3.51 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, s, 19- CH_3), 0.90 (9H, m, 3 $\times$ CH_3), 0.71 (3H, s, 18- CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 56.8 (C-14), 56.1 (C-17), 50.2 (C-9), 42.3 (C-4, 13), 39.8 (C-12, 24), 37.3 (C-1), 36.5 (C-10), 36.1 (C-20), 31.9 (C-7, 8), 31.7 (C-2), 29.7 (C-22), 28.2 (C-16, 25), 24.3 (C-15), 23.1 (C-23), 22.8 (C-26, 27), 21.1 (C-11), 19.4 (C-19), 18.8 (C-21), 11.9 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **16** 为 3 β -羟基-胆甾-5-烯。

参考文献

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典(上册)[M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.

- [2] 高 丽. 泽漆的化学成分研究 [D]. 郑州: 河南中医学院, 2009.
- [3] 姚学军, 孟素蕊, 王 喆. 泽漆的化学成分及其抗肿瘤转移活性研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(6): 826-829.
- [4] Borghi D, Baumer L, Ballabio M, *et al.* Structure elucidation of helioscopinolides D and E from *Euphorbia calyptrata* cell cultures [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(6): 1503-1508.
- [5] Wu Q C, Tang Y P, Ding A W, *et al.* Diterpenes and triterpenes from the roots of *Euphorbia fischeriana* [J]. *Chin J Nat Med*, 2010, 8(2): 101-103.
- [6] 陆 伟. 茶子木花的化学成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2008.
- [7] Yang D S, Li Z L, Yang Y P, *et al.* Chemical constituents from *Hypericum bearii* [J]. *Chin Herb Med*, 2015, 7(4): 375-379.
- [8] 汪 蕾, 邹 坤, 张清清, 等. 耳叶杜鹃化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2016, 27(8): 1818-1820.
- [9] 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.
- [10] 尹佩辉. 桐柏活性成分的提取、分离纯化及抗病毒作用研究 [D]. 长沙: 湖南农业大学, 2006.
- [11] Nawwar M A M, Hussein S A M, Merfort I. NMR spectral analysis of polyphenols from *Punica granatum* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(3): 793-798.
- [12] Lee S, Kim K S, Jang J M, *et al.* Phytochemical constituents from the herba of *Artemisia apiacea* [J]. *Archiv Pharm Res*, 2002, 25(3): 285-288.
- [13] 王振中, 李 成, 李家春, 等. 桂枝茯苓胶囊化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2011, 42(5): 856-858.
- [14] 张 俭, 李胜华, 谷荣辉. 水芹的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(7): 1289-1292.
- [15] 王俊锋, 杨 扬, 钟惠民, 等. 泰国大风子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2394-2397.
- [16] Lee S, Kim B K, Cho S H, *et al.* Phytochemical constituents from the fruits of *Acanthopanax sessiliflorus* [J]. *Archiv Pharm Res*, 2002, 25(3): 280-284.
- [17] Zekry S H, Abo-Elmatty D M, Zayed R A, *et al.* Effect of metabolites isolated from *Cuscuta pedicellata* on high fat diet-fed rats [J]. *Med Chem Res*, 2015, 24(5): 1964-1973.
- [18] 赖先银, 赵玉英, 梁 鸿. 黄蜀葵花化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(19): 1597-1600.
- [19] 白媛媛, 唐文照, 王晓静. 白鲜皮化学成分研究 [J]. 中药材, 2014, 37(2): 263-265.