

狼毒大戟化学成分研究

史影雪^{1,2}, 赫军², 张佳¹, 郭林波³, 高洪敏¹, 李栋², 张维库^{2*}, 续洁琨^{1*}

1. 北京中医药大学 生命科学学院&中药学院, 北京 100029

2. 中日友好医院 临床医学研究所&药学部, 北京 100029

3. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632

摘要: 目的 研究狼毒大戟 *Euphorbia fischeriana* 根部的化学成分。方法 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 以及制备 HPLC 等方法进行分离纯化, 根据理化性质及核磁共振波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从狼毒大戟 95%乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为秦皮素(1)、莨菪亭(2)、反式-3-(3-羟基苯基)-丙烯酸(3)、阿魏酸(4)、和厚朴新酚(5)、3,3'-二甲基鞣花酸(6)、(3*R*,4*S*)-3-methyl-3,4-dihydro-5,6,7-trihydroxy-4-(3'-methoxy-4'-hydroxyphenyl)-1*H*-[2]-benzopyran-1-one (7)、异落叶松树脂醇-9-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖(8)、吲哚-3-甲醛(9)、苯基-β-萘胺(10)、4-*epi*-15-hydroxyacorenone (11)、巴卡亭(12)、24-methylenecycloartane-3,28-diol (13) 和 β-谷甾醇(14)。结论 化合物 3、5、7~11 为首次从大戟属植物中分离得到, 化合物 1、4、6、12 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 狼毒大戟; 秦皮素; 和厚朴新酚; 3,3'-二甲基鞣花酸; 异落叶松树脂醇-9-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖; 吲哚-3-甲醛; 苯基-β-萘胺

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2020)08-2107-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.08.017

Chemical constituents of *Euphorbia fischeriana*

SHI Ying-xue^{1,2}, HE Jun², ZHANG Jia¹, GUO Lin-bo³, GAO Hong-min¹, LI Dong², ZHANG Wei-ku², XU Jie-kun¹

1. School of Life Sciences & Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China

2. Institute of Clinical Medical Sciences & Department of Pharmacy, China-Japan Friendship Hospital, Beijing 100029, China

3. Institute of Traditional Medicine and Natural Products, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the roots of *Euphorbia fischeriana*. **Methods** Compounds were isolated and purified by a combination of various chromatographic techniques including silica gel, ODS, Sephadex LH-20 gel, and preparative HPLC methods. Their structures were elucidated by physiochemical property and NMR analysis. **Results** Fourteen compounds were obtained from 95% ethanol extract of the roots of *E. fischeriana* and identified as fraxidin (1), scopoletin (2), *trans*-3-hydroxycinnamoyl acid (3), (*E*)-ferulic acid (4), obovatol (5), 3,3'-*di-O*-methylellagic acid (6), (3*R*,4*S*)-3-methyl-3,4-dihydro-5,6,7-trihydroxy-4-(3'-methoxy-4'-hydroxyphenyl)-1*H*-[2]-benzopyran-1-one (7), *iso*-lariciresinol-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside (8), indole-3-aldehyde (9), phenyl-β-naphthylamine (10), 4-*epi*-15-hydroxyacorenone (11), baccatin (12), 24-methylenecycloartane-3,28-diol (13), and β-sitosterol (14), respectively. **Conclusion** Compounds 3, 5, 7—11 are isolated from the genus *Euphorbia* for the first time. Compounds 1, 4, 6, 12 are isolated from *E. fischeriana* for the first time.

Key words: *Euphorbia fischeriana* Steud.; fraxidin; honokiol; 3,3'-*di-O*-methylellagic acid; *Isolariciresinol*-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside; indole-3-aldehyde; phenyl-β-naphthylamine

狼毒大戟 *Euphorbia fischeriana* Steud. 为大戟科(Euphorbiaceae)大戟属多年生草本植物, 主产黑龙江、吉林、内蒙古东部等地^[1]。狼毒大戟味辛性平, 归肝、脾经, 以根入药, 具有逐水祛痰和破

收稿日期: 2019-12-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81872761); 北京市科委 G20 工程医药产业创新研发项目(Z181100002218029); 中国医学科学院中央高校基本科研业务费项目(3332019117); 新疆生产建设兵团塔里木盆地生物资源保护利用重点实验室开放课题(BRZD1704)

作者简介: 史影雪(1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药化学。

*通信作者 张维库, 男, 研究员, 研究方向为中药活性成分的发现和新药研究。Tel: (010)84205662 E-mail: zhangweiku@zyhy.com.cn
续洁琨, 女, 教授, 研究方向为中药药理和新药开发。E-mail: xjkbucm@163.com

积杀虫的功效。主防水肿腹胀、心腹疼痛、慢性气管炎、结核、疥癣等疾病^[2]。目前已从狼毒大戟中分离得到的化学成分多属于二萜、三萜、酚酸类化合物^[3]。现代药理研究表明,狼毒大戟具有抗肿瘤、抗炎、抗病毒、抗菌等多种药理作用^[4-7]。为了进一步揭示狼毒大戟的药效物质基础,更好地开发利用该植物资源,本团队多年来对狼毒大戟的化学成分和药理活性进行了持续地研究^[8-10]。本实验采用多种色谱技术从狼毒大戟根部分离得到了 14 个化合物,分别鉴定为秦皮素 (fraxidin, **1**)、莨菪亭 (scopoletin, **2**)、反式-3-(3-羟基苯基)-丙烯酸 (*trans*-3-hydroxycinnamoyl acid, **3**)、阿魏酸 [(*E*)-ferulic acid, **4**]、和厚朴新酚 (obovitol, **5**)、3,3'-二甲基鞣花酸 (3,3'-di-*O*-methylellagic acid, **6**)、(3*R*,4*S*)-3-methyl-3,4-dihydro-5,6,7-trihydroxy-4-(3'-methoxy-4'-hydroxyphenyl)-1*H*-[2]-benzopyran-1-one (**7**)、异落叶松树脂醇-9-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖 (*iso*-lariciresinol-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **8**)、吲哚-3-甲醛 (indole-3-aldehyde, **9**)、苯基-β-萘胺 (phenyl-β-naphthylamine, **10**)、4-*epi*-15-hydroxyacorenone (**11**)、巴卡亭 (baccatin, **12**)、24-methylenecycloartane-3,28-diol (**13**) 和 β-谷甾醇 (β-sitosterol, **14**)。其中,化合物 **3**、**5**、**7**~**11** 为首次从大戟属植物中分离得到,化合物 **1**、**4**、**6**、**12** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-400/500/600 型核磁共振仪 (BrukerBiospin 公司); Agilent 1260 型分析液相 (DAD 检测器, Agilent 公司); 岛津制备液相 (泵 LC-20A, 检测器 SPD-20A, 岛津公司); CP225D 型十万分之一电子分析天平 (赛多利斯公司); EYELA 旋转蒸发仪 (东京理化公司); 硅胶薄层板 (烟台化学工业研究所); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目, 青岛海洋化工厂); ODS (30~50 μm, YMC 公司); Sephadex LH-20 型凝胶 (Pharmacia 公司); Phenomenex Synergi C₁₈ 分析型液相色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm, Phenomenex 公司); Phenomenex Luna C₁₈ 制备型液相色谱柱 (250 mm×10 mm, 5 μm, Phenomenex 公司); 所有试剂均为分析纯 (北京化工厂) 和色谱纯 (Honeywell 公司)。

狼毒大戟药材于 2015 年 8 月采摘自黑龙江省林甸县, 由中日友好医院鞠海副主任药师鉴定为大戟科大戟属狼毒大戟 *Euphorbia fischeriana* Steud. 的

根, 样本 (编号 20150818) 存放于中日友好医院临床医学研究所。

2 提取与分离

将 46 kg 干燥的狼毒大戟根部粉碎, 95%乙醇浸泡过夜, 然后在 75 °C 下回流提取 3 次 (450 L×3), 每次提取 2 h。合并提取液, 减压浓缩得到总浸膏 2.0 kg。用 20 L 蒸馏水将总浸膏分散, 依次用 1.5 倍量的石油醚、二氯甲烷和醋酸乙酯萃取, 分别萃取 3 次, 并减压浓缩, 得石油醚萃取物 1 000 g、二氯甲烷萃取物 560 g、醋酸乙酯萃取物 100 g。

取石油醚萃取物 (753.6 g), 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0、95:5、9:1、8:2、7:3、6:4、1:1、4:6、2:8、0:1) 梯度洗脱, 得 13 个流分 Fr. 1~13。流分 Fr. 9 (60.0 g) 经过 ODS 开放柱色谱分离, 甲醇-水 (3:7、10:1、1:0) 梯度洗脱得到 16 个流分 Fr. 9.1~9.16。取 Fr. 9.5 (730.0 mg) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (100:1、1:1) 洗脱, 得 16 个流分 Fr. 9.5.1~9.5.16, 其中 Fr. 9.5.9 经重结晶得化合物 **14** (20.0 mg)。流分 Fr. 7 (24.1 g) 经过硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (100:1、1:1) 洗脱, 得 10 个流分 Fr. 7.1~7.10, 取 Fr. 7.8 (4.0 g) 经过 ODS 开放柱色谱分离, 甲醇-水 (5:5、1:0) 梯度洗脱分成 13 个流分 Fr. 7.8.1~7.8.13, 其中 Fr. 7.8.5 (196.0 mg) 经反相制备液相分离 (乙腈-水 50:50) 得化合物 **11** (*t_R*=37.6 min, 44.0 mg)。Fr. 7.8.7 (646.0 mg) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (100:1、1:1) 洗脱, 得 10 个流分 Fr. 7.8.7.1~7.8.7.10, 其中 Fr. 7.8.7.6 (60.0 mg) 经反相制备液相分离 (乙腈-水 65:35) 得化合物 **12** (*t_R*=48.6 min, 10.0 mg)、**13** (*t_R*=67.2 min, 15.0 mg)。

取二氯甲烷萃取物 (550 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0、95:5、9:1、8:2、7:3、6:4、1:1、0:1) 梯度洗脱, 得 7 个流分 Fr. 1~7。其中 Fr. 5 (37.0 g) 经硅胶柱色谱分离, 环己烷-醋酸乙酯 (30:1、20:1、10:1、5:1、2:1) 梯度洗脱, 合并得到 6 个流分 Fr. 5.1~5.6。Fr. 5.2 (0.3 g) 经反相制备液相分离 (甲醇-水 80:20) 得化合物 **1** (*t_R*=23.2 min, 8.3 mg)、**2** (*t_R*=45.6 min, 5.0 mg) 和 **9** (*t_R*=64.7 min, 1.2 mg)。

取醋酸乙酯萃取物 (90 g) 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (10:1、9:1、8:1、6:1、3:1、1:1) 梯度洗脱, 得 5 个流分 Fr. 1~5。取 Fr. 4 (37.0

g) 经反相 ODS 柱色谱得 4 个流分 Fr. 4.1~4.4。取 Fr. 4.1 (4.2 g) 过葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20, 甲醇-水 (3:7、10:1、1:0) 梯度洗脱, 得 30 个流分 Fr. 4.1.1~4.1.30, 取 Fr. 4.1.19 经反相制备液相纯化 (甲醇-水 20:80) 得化合物 **7** ($t_R=25.6$ min, 20.0 mg)、**10** ($t_R=30.3$ min, 14.7 mg); 取 Fr. 4.1.20 经反相制备液相纯化 (乙腈-水 10:90) 得化合物 **3** ($t_R=20.4$ min, 12.2 mg)。Fr. 4.2 (3.5 g) 过葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20, 甲醇-水 (4:6、6:4、8:2、1:0) 梯度洗脱, 得 20 个流分 Fr. 4.2.1~4.2.20, 取 Fr. 4.2.6~4.2.8 经反相制备液相色谱纯化 (乙腈-水 10:90) 得到化合物 **4** ($t_R=23.3$ min, 30.0 mg)、**5** ($t_R=31.9$ min, 15.2 mg); 取 Fr. 4.1.11 经反相制备液相纯化 (乙腈-水 8:92) 得化合物 **6** ($t_R=19.8$ min, 12.3 mg)、**8** ($t_R=38.4$ min, 24.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色无定形粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 9.84 (1H, s, 7-OH), 7.92 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 6.82 (1H, s, H-5), 6.36 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3), 3.82 (3H, s, 7-OCH₃), 3.77 (3H, s, 6-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 160.1 (C-2), 149.7 (C-6), 144.7 (C-4), 140.1 (C-7), 138.5 (C-9), 138.4 (C-8), 114.5 (C-3), 114.3 (C-10), 100.1 (C-5), 60.5 (7-OCH₃), 55.9 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **1** 为秦皮素。

化合物 **2**: 淡黄色无定形粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 10.31 (1H, s, 7-OH), 7.91 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-4), 7.22 (1H, s, H-5), 6.78 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-3), 3.81 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 160.6 (C-2), 151.1 (C-7), 149.5 (C-9), 145.2 (C-6), 144.5 (C-4), 111.7 (C-3), 110.5 (C-10), 109.6 (C-5), 102.7 (C-8), 56.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **2** 为莨菪亭。

化合物 **3**: 淡黄色无定形粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.47 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-3), 7.21 (1H, t, $J=7.8$ Hz, H-5'), 7.08 (1H, dt, $J=7.7, 1.2$ Hz, H-6'), 7.00 (1H, t, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.82 (1H, ddd, $J=8.1, 2.5, 1.0$ Hz, H-4'), 6.41 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 167.9 (C-1), 157.7 (C-3'), 143.6 (C-3), 135.6 (C-1'), 129.9 (C-5'), 119.6 (C-6'), 119.0 (C-2), 117.3 (C-4'), 114.4 (C-2')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物

3 为反式-3-(3-羟基苯基)-丙烯酸。

化合物 **4**: 淡黄色无定形粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.44 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7), 7.25 (1H, brd, $J=2.0$ Hz, H-2), 7.05 (1H, dd, $J=8.1, 2.0$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5), 6.35 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8), 3.80 (3H, s, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 167.9 (C-9), 148.9 (C-4), 147.9 (C-5), 125.9 (C-1), 122.6 (C-2), 115.5 (C-8), 114.8 (C-3), 111.1 (C-6), 55.7 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **4** 为阿魏酸。

化合物 **5**: 油状固体。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.15 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.57 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-4), 6.29 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-6), 5.97 (1H, ddt, $J=17.0, 10.4, 6.8$ Hz, H-8), 5.87 (1H, ddt, $J=17.0, 10.4, 6.8$ Hz, H-8'), 5.32 (2H, d, $J=3.5$ Hz, Ar-OH), 5.08 (1H, m, H-9), 5.02 (1H, m, H-9'), 3.37 (2H, d, $J=6.7$ Hz, H-7), 3.20 (2H, d, $J=6.7$ Hz, H-7'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 155.0 (C-1'), 144.8 (C-1), 143.7 (C-3), 137.4 (C-8'), 137.2 (C-8), 135.3 (C-2), 132.9 (C-4'), 132.6 (C-5), 129.9 (C-5'), 129.9 (C-3'), 117.9 (C-6'), 117.9 (C-2'), 115.9 (C-9'), 115.8 (C-9), 111.1 (C-6), 110.6 (C-4), 39.7 (C-7'), 39.4 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **5** 为和厚朴新酚。

化合物 **6**: 淡白色无定形粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.51 (2H, s, H-5, 5'), 4.04 (6H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 158.5 (C-7, 7'), 152.3 (C-4, 4'), 141.2 (C-2, 2'), 140.2 (C-3, 3'), 112.1 (C-6, 6'), 111.7 (C-5, 5'), 111.5 (C-1, 1'), 61.0 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为 3,3'-二甲基鞣花酸。

化合物 **7**: 淡黄色油状固体。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.02 (1H, s, H-8), 6.80 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 6.60 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.23 (1H, dd, $J=8.2, 2.1$ Hz, H-6'), 4.77 (1H, qd, $J=6.6, 1.1$ Hz, H-3), 4.15 (1H, s, H-4), 3.70 (3H, s, -OCH₃), 1.31 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 163.7 (C-1), 147.4 (C-3'), 145.2 (C-4'), 144.8 (C-5), 143.1 (C-7), 139.2 (C-6), 133.2 (C-1'), 119.4 (C-6'), 119.1 (C-10), 115.0 (C-5'), 114.8 (C-9), 112.2 (C-2'), 107.1 (C-8), 80.0 (C-3), 55.6 (-OCH₃), 40.8 (C-4), 20.7 (11-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 同时化合物结构进一步经过 HSQC、HMBC

二维核磁共振谱确证, 故鉴定化合物 **7** 为 (3*R*,4*S*)-3-methyl-3,4-dihydro-5,6,7-trihydroxy-4-(3'-methoxy-4'-hydroxyphenyl)-1*H*-[2]-benzopyran-1-one。

化合物 **8**: 白色无定形粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.81 (1H, brs, H-2), 6.69 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.61 (1H, s, H-2'), 6.50 (1H, dd, J = 8.1, 1.7 Hz, H-6), 6.08 (1H, s, H-5'), 4.04 (1H, d, J = 10.7 Hz, H-7), 3.96 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 3.91 (1H, dd, J = 10.0, 2.6 Hz, H-9a'), 3.73 (3H, s, 3-OCH₃), 3.71 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.64 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-9a), 3.60 (1H, dd, J = 10.6, 3.4 Hz, H-9b'), 3.41~3.49 (2H, m, H-6''), 3.11~3.18 (1H, m, H-9b), 2.97~3.05 (4H, m, H-2''~5''), 2.73 (2H, d, J = 7.9 Hz, H-7'), 1.91 (1H, m, H-8'), 1.72 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.2 (C-3), 145.5 (C-3'), 144.5 (C-4'), 144.0 (C-4), 136.9 (C-1), 132.7 (C-6'), 127.0 (C-1'), 121.1 (C-6), 116.3 (C-5'), 115.5 (C-5), 113.9 (C-2), 111.8 (C-2'), 104.1 (C-1''), 76.8 (C-5''), 76.7 (C-3''), 73.5 (C-2''), 70.1 (C-4''), 67.6 (C-9), 62.8 (C-9'), 61.0 (C-6''), 55.6 (-OCH₃), 55.5 (-OCH₃), 45.5 (C-7), 44.1 (C-8), 37.5 (C-8'), 32.5 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为异落叶松树脂醇-9-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色无定形粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.16 (1H, s, -NH), 9.94 (1H, s, -CHO), 8.29 (1H, s, H-2), 8.09 (1H, m, H-5), 7.52 (1H, m, H-8), 7.24 (2H, m, H-6, 7); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 185.0 (CHO), 138.5 (C-2), 138.2 (C-9), 125.4 (C-8), 124.1 (C-6), 123.4 (C-4), 122.1 (C-5), 120.8 (C-3), 112.4 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[19-21], 故鉴定化合物 **9** 为呋喃-3-甲醛。

化合物 **10**: 淡粉色无定形粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.41 (1H, s, -NH), 7.77 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-4), 7.74 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 7.67 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-8), 7.46 (1H, brd, J = 2.2 Hz, H-1), 7.37 (1H, t, J = 7.5 Hz, H-7), 7.29 (2H, brd, J = 8.3 Hz, H-3', 5'), 7.27 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-6), 7.24 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-3), 7.20 (2H, d, J = 7.9 Hz, H-2', 6'), 6.88 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-4'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 143.1 (C-1'), 141.4 (C-2), 134.4 (C-8a), 129.3 (C-3'), 129.3 (C-5'), 128.8 (C-4), 128.1 (C-4a), 127.4 (C-5), 126.3 (C-7), 126.2 (C-8), 122.8 (C-6), 120.2 (C-4'), 120.0 (C-3), 117.4 (C-2'), 117.4

(C-6'), 108.9 (C-1)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **10** 为苯基- β -茶胺。

化合物 **11**: 无色油状物。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.86 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-9), 4.25 (2H, s, H-15), 2.76 (1H, d, J = 16.8 Hz, H-6a), 2.25 (1H, d, J = 16.8 Hz, H-6b), 0.96 (3H, d, J = 6.7 Hz, H-12), 0.87 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-13), 0.79 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-20); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 201.4 (C-7), 145.8 (C-9), 138.0 (C-8), 61.9 (C-15), 56.9 (C-1), 49.4 (C-6), 48.1 (C-5), 46.3 (C-4), 29.7 (C-3), 29.3 (C-11), 25.7 (C-2), 25.4 (C-10), 24.1 (C-12), 21.5 (C-13), 17.3 (C-14)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **11** 为4-*epi*-15-hydroxyacorenone。

化合物 **12**: 白色无定形粉末。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.70 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-15), 6.46 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-16), 3.75 (1H, m, H-2), 3.01 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 1.04 (3H, s, H-26), 1.01 (3H, s, H-23), 0.97 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-30), 0.93 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, s, H-29), 0.83 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 135.9 (C-16), 132.5 (C-15), 88.1 (C-14), 84.7 (C-3), 77.9 (C-17), 70.0 (C-2), 56.7 (C-5), 52.0 (C-9), 50.4 (C-12), 47.4 (C-1), 43.7 (C-8), 41.7 (C-18), 41.4 (C-7), 40.4 (C-13), 39.9 (C-4), 39.8 (C-19), 39.6 (C-10), 35.8 (C-21), 33.6 (C-29), 31.5 (C-20), 28.8 (C-23), 28.2 (C-22), 25.5 (C-27), 24.4 (C-30), 20.0 (C-6), 19.7 (C-11), 19.1 (C-25), 18.7 (C-26), 16.7 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **12** 为巴卡亭。

化合物 **13**: 白色无定形粉末。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z : 457.403 6 [M+H]⁺ (计算值为 457.404 0), 相对分子质量为 456, 分子式为 C₃₁H₅₂O₂, 不饱和度为 6。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 4.70 (1H, brs, H-31a), 4.64 (1H, brs, H-31b), 4.31 (1H, t, J = 5.0 Hz, 28-OH), 4.21 (1H, d, J = 4.8 Hz, 3-OH), 3.54 (1H, m, H-3), 3.41 (1H, dd, J = 10.4, 5.3 Hz, H-28a), 3.10 (1H, dd, J = 10.4, 4.8 Hz, H-28b), 2.19 (1H, m, H-25), 0.99 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-26), 0.98 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-27), 0.94 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, d, J = 6.3 Hz, H-21), 0.86 (3H, s, H-18), 0.60 (3H, s, H-29), 0.47 (1H, d, J = 3.3 Hz, H-19a), 0.30 (1H, d, J = 3.7 Hz, H-19b); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 155.8 (C-24), 106.4 (C-31), 70.6 (C-3), 63.8 (C-28), 51.7 (C-17), 48.4 (C-14), 47.5

(C-8), 44.8 (C-13), 43.8 (C-4), 39.7 (C-5), 35.5 (C-20), 35.1 (C-12), 34.5 (C-22), 33.1 (C-25), 32.5 (C-15), 31.4 (C-1), 30.7 (C-23), 29.9 (C-2), 29.3 (C-19), 29.0 (C-11), 27.7 (C-16), 25.9 (C-6), 25.5 (C-7), 25.3 (C-10), 21.8 (C-26), 21.6 (C-27), 20.2 (C-9), 19.1 (C-30), 18.1 (C-21), 17.9 (C-18), 10.8 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[25], 同时化合物结构进一步经过 HSQC、HMBC 二维核磁共振谱确证, 故鉴定化合物 **13** 为 24-methylenecycloartane-3,28-diol。

化合物 **14**: 白色无定形粉末。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.34 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-6), 3.53 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, J = 5.2 Hz, H-21), 0.83 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-29), 0.82 (3H, d, J = 8.9 Hz, H-26), 0.81 (3H, d, J = 5.5 Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 72.0 (C-3), 56.9 (C-14), 56.2 (C-17), 50.3 (C-9), 46.0 (C-24), 42.5 (C-13), 42.5 (C-4), 39.9 (C-12), 37.4 (C-1), 36.7 (C-10), 36.3 (C-20), 34.1 (C-22), 32.1 (C-8), 32.1 (C-2), 31.8 (C-7), 29.3 (C-25), 28.4 (C-16), 26.2 (C-23), 24.5 (C-15), 23.2 (C-28), 21.2 (C-11), 20.0 (C-26), 19.5 (C-27), 19.2 (C-21), 18.9 (C-19), 12.1 (C-29), 12.0 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **14** 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [3] Sun Y X, Liu J C. Chemical constituents and biological activities of *Euphorbia fischeriana* Steud [J]. *Chem Biodiv*, 2011, 8(7): 1205-1214.
- [4] Wang J H, Zhou Y J, Bai X, et al. Jolkinolide B from *Euphorbia fischeriana* Steud induces apoptosis in human leukemic U937 cells through PI3K/Akt and XIAP pathways [J]. *Mol Cells*, 2011, 32(5): 451-457.
- [5] Xu H Y, Chen Z W, Li H, et al. 12-Deoxyphorbol 13-palmitate mediated cell growth inhibition, G2-M cell cycle arrest and apoptosis in BGC823 cells [J]. *Eur J Pharmacol*, 2013, 700(1/3): 13-22.
- [6] Pan L L, Fang P L, Zhang X J, et al. Tiglane-type diterpenoid glycosides from *Euphorbia fischeriana* [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(6): 1508-1512.
- [7] 赵奎君, 徐国钧, 金蓉鸾, 等. 狼毒类中药对结核杆菌抗菌作用的比较 [J]. 中国药科大学学报, 1995, 26(2): 122-124.
- [8] He J, Xu J K, Zhang J, et al. Fischeriana A, a meroterpenoid with an unusual 6/6/5/5/5/6/6 heptacyclic carbon skeleton from the roots of *Euphorbia fischeriana* [J]. *Org Biomol Chem*, 2019, 17(10): 2721-2724.
- [9] Zhang J, He J, Cheng Y C, et al. Fischernolides A-D, four novel diterpene-based meroterpenoid scaffolds with antitumor activities from *Euphorbia fischeriana* [J]. *Org Chem Front*, 2019, 6: 2312-2318.
- [10] Zhang J, He J, Wang X X, et al. Ent-abietane diterpenoids and their probable biogenetic precursors from the roots of *Euphorbia fischeriana* [J]. *RSC Adv*, 2017, 7(88): 55859-55865.
- [11] 刘卫卫, 张 于, 郝小江, 等. 佛肚树的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(12): 1953-1956.
- [12] 冯美玲, 王书芳, 张兴贤. 枸杞子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(3): 265-268.
- [13] 袁 征, 李国玉, 曾毅梅, 等. 丹参酚酸 B 的代谢产物研究 [J]. 中国现代中药, 2008, 10(12): 29-31.
- [14] 向梅先, 胡亚京, 闫云君. 血三七乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2012, 35(10): 1610-1614.
- [15] Min B S. Anti-complement activity of phenolic compounds from the stem bark of *Magnolia obovata* [J]. *Nat Prod Res*, 2008, 14(3): 196-201.
- [16] 柳润辉, 陈丽莉, 孔令义. 乌柏树皮中的鞣花酸衍生物 [J]. 中国药科大学学报, 2002, 33(5): 17-20.
- [17] Duan W J, Jin X, Chen L X, et al. Four new compounds from *Paeonia albiflora* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2009, 11(4): 299-305.
- [18] 王彦志, 曾 光, 张 萌, 等. 九节菖蒲化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(9): 1219-1222.
- [19] 李火云, 焦 珂, 张 鹏, 等. 拟缺香茶菜化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(2): 154-160.
- [20] 崔传文, 孙翠玲, 陈成全, 等. 乌莓莓化学成分初步探究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(19): 2906-2909.
- [21] 李国强, 李韵仪, 李 桃, 等. 水蛭的化学成分研究 [J]. 天津中医药, 2018, 35(9): 703-705.
- [22] Likhitwitayawuid K, Sritularak B, De-Eknamkul W. Tyrosinase inhibitors from *Artocarpus gomezianus* [J]. *Planta Med*, 2000, 66(3): 275-277.
- [23] Yang D, Wang J, Li W, et al. New guaiane and acorane sesquiterpenes in high quality agarwood "Qi-Nan" from *Aquilaria sinensis* [J]. *Phytochem Lett*, 2016, 17: 94-99.
- [24] 李振麟, 吕旭辉, 王新婕, 等. 曼地亚红豆杉枝叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(14): 3226-3231.
- [25] Haba H, Lavaud C, Harkat H, et al. Diterpenoids and triterpenoids from *Euphorbia guyoniana* [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(9): 1255-1260.
- [26] Wei X H, Yang S J, Liang N, et al. Chemical constituents of *Caesalpinia decapetala* (Roth) alston [J]. *Molecules*, 2013, 18(1): 1325-1336.