

钩腺大戟根的化学成分研究

郭生虎 朱金霞 (宁夏农林科学院 农业生物技术重点实验室, 宁夏银川 750002)

摘要 [目的] 研究大戟科大戟属植物钩腺大戟(*Euphorbia sieboldiana* Merr et Decne.) 根的化学成分。[方法] 采用硅胶柱层析、葡聚糖凝胶柱层析等色谱技术分离化合物, 并通过理化性质和波谱特征鉴定其结构。[结果] 从钩腺大戟根的石油醚提取物中分离得到6个化合物, 分别为-香树脂醇乙酸酯(-amyrin acetate I)、2,4-二羟基-6-甲氧基-3-醛基-苯乙酮(2,4-dihydroxy-6-methoxy-3-aldehydacetophenone, II)、1-(2,4-二羟基-6-甲氧基-3-甲基-苯乙酮)-1-(2,4-dihydroxy-6-methoxy-3-methylphenyl) ethanone, III)、3-甲氧基-4-羟基-反式苯丙烯酸正十八醇酯(octadecanyl-3-methoxy-4-hydroxy-benzeneacrylate IV)、-谷甾醇(-sitosterol, V)、二十八烷醇(1-octacosanol, VI)。[结论] 所分得的6个化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词 钩腺大戟; 大戟科; 化学成分

中图分类号 S567.23+9 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)15-06992-02

Study on the Chemical Constituents in the Roots of *Euphorbia sieboldiana*

GUO Sheng-hu et al (Key Laboratory of Agricultural Bio-technology of Ningxia Academy of Agriculture and Forestry, Ningxia, Yinchuan 750002)

Abstract [Objective] The research aimed to study the chemical constituents in the roots of *Euphorbia sieboldiana* Merr et Decne. [Method] The chemical constituents were isolated by column chromatography including silica gel and Sephadex LH20, and their structures were identified by physicochemical and spectral characteristics. [Result] Six compounds were isolated from the petroleum benzene extract and the compounds were identified as -amyrin acetate (I), 2,4-dihydroxy-6-methoxy-3-aldehydacetophenone (II), 1-(2,4-dihydroxy-6-methoxy-3-methylphenyl) ethanone (III), octadecanyl-3-methoxy-4-hydroxy-benzeneacrylate (IV), -sitosterol (V), 1-octacosanol (VI). [Conclusion] The six compounds were isolated from *Euphorbia sieboldiana* for the first time.

Key words *Euphorbia sieboldiana*; Euphorbiaceae; Chemical constituents

钩腺大戟(*Euphorbia sieboldiana*)为大戟科(Euphorbiaceae)大戟属(*Euphorbia*)多年生草本植物,主要分布于宁夏、黑龙江、吉林、辽宁、河北、湖南等地,宁夏主产于泾原、西吉、固原及六盘山地区,多生于干旱山坡、草地或路边,其干燥根为中药狼毒的来源之一,具有祛痰逐水、破积杀虫的功效,民间常用以治疗肿瘤、结核病等,外用于疔疮、疥疖及皮肤炭疽等皮肤病,此外还常用于杀虫、灭蛆^[1]。但目前对其化学成分的研究不多,为了合理开发利用这一有毒植物资源,笔者对宁夏六盘山地区产的钩腺大戟根的化学成分进行了系统研究,以期为该植物资源的开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料 钩腺大戟药材采自宁夏六盘山林区(海拔1300 m左右),凭证标本保存于宁夏农林科学院生物技术中心,由宁夏大学生命科学院张晋宁教授鉴定为大戟科大戟属植物钩腺大戟(*Euphorbia sieboldiana* Merr et Decne.)。

核磁共振光谱用Bruker AV-300、AV-500型核磁共振光谱仪测定(TMS内标);红外光谱用Shimadzu IR-435熔点以X-6型数字显示显微熔点测定仪(未校正)测定;质谱用Packard 1100MSD质谱检测器(ESI-MS 70V)测定,凝胶柱层析用Sephadex LH20(Amersham Biosciences);薄层层析用硅胶G、GF₂₅₄和柱层析用硅胶(200~300目)均为青岛海洋化工厂产品,所有试剂均为分析纯。

1.2 方法 准确称取钩腺大戟根粗粉5.0 kg,用浓度95%乙醇浸提3次(每次约20 L,室温浸泡48 h),合并提取液,减压浓缩,回收试剂,得到浸膏1.08 kg,浸膏用3倍量蒸馏水混

悬,依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇各萃取3~4次(比例为1:1),分别合并萃取液并减压浓缩回收溶剂,得石油醚浸膏280.5 g,氯仿浸膏132.3 g,乙酸乙酯浸膏68.5 g,正丁醇浸膏238.8 g。

称取石油醚浸膏130 g,用少量石油醚溶解,加硅胶100g拌样,自然风干,上硅胶柱层析分离,以石油醚:乙酸乙酯=100:0~1:2为流动相梯度洗脱,共收集240个流分,经TLC分析归纳为A、B、C3部分,A部分经反复硅胶柱色谱分离,石油醚:乙酸乙酯洗脱,重结晶后得到化合物I(1.73 g)。B部分经硅胶柱色谱分离,再经Sephadex LH20柱进一步分离纯化,得到化合物(1.95 g)、(123 ng)、(21 ng)、(1.25 g)。C部分减压浓缩后析出针状晶体,经干燥后得到化合物(2.78 g)。

2 化合物结构鉴定结果

2.1 化合物I 无色片状晶体(石油醚),mp:243.2~244.5,易溶于氯仿,Liebermann-Burchard反应由砖红色变紫、变蓝,最后褪色,TLC展开后喷浓硫酸-香草醛试剂显蓝紫色,表明为三萜类化合物,IR(KBr) ν_{\max} (cm⁻¹):2960、2934、1735(C=O)、1459、1366、1241;¹H NMR(500 MHz, CDCl₃):0.82(3H, s, 28-CH₃)、0.87(6H, s, 23、24-CH₃)、0.87(6H, s, 29、30-CH₃)、0.96(6H, s, 25、26-CH₃)、1.13(3H, s, 27-CH₃)、2.04(3H, s, CH₃CO)、4.48-4.52(1H, t, J=8.02; J=8.06 Hz, H-12);5.17~5.19(1H, t, J=3.58; H-11),¹³C NMR(500 MHz, CDCl₃):38.26(C-1)、23.55(C-2)、80.95(C-3)、37.70(C-4)、55.27(C-5)、81.24(C-6)、32.59(C-7)、39.81(C-8)、47.56(C-9)、36.84(C-10)、23.51(C-11)、121.68(C-12)、145.24(C-13)、41.71(C-14)、28.35(C-15)、26.12(C-16)、32.46(C-17)、47.24(C-18)、46.79(C-19)、31.04(C-20)、34.72(C-21)、37.13(C-22)、28.01(C-23)、16.64(C-24)、15.51(C-25)、16.78(C-26)、25.91(C-27)、26.92(C-28)、33.28(C-29)、23.65(C-30)、21.23(C-31)、171.01(C-32)。综合上述物理数据和光谱数据,与参考文献[2]对比鉴定该化合物为-香树脂醇乙酸酯(-amyrin acetate)(I),从钩腺大戟中

基金项目 宁夏自然科学基金(NZ0763)资助。

作者简介 郭生虎(1973-),男,宁夏中卫人,助理研究员,从事天然药物资源的开发与利用研究。

鸣谢 江苏省中科院南京植物研究所药用植物研究开发中心代测了ESI-MS、IR,中国药科大学代测了核磁共振光谱,特此致谢。

收稿日期 2009-02-19

首次分离得到。

2.2 化合物 无色针状结晶体(丙酮), mp:136.2~136.9, FeCl₃ 反应阳性, 说明有酚羟基存在, ESI-MS m/z 209.2 [M-H]⁻, 分子量为210, 结合¹H-NMR、¹³C NMR 光谱数据推断分子式为 C₁₀H₁₀O₅, ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 3.24 (3H, s, 3-CH₃)、3.26 (3H, s, 6-OCH₃)、5.91 (1H, s)、10.19 (1H, s)、13.00 (1H, s)、15.39 (1H, s)、¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃): 203.39 (-CO)、192.61 (-CHO)、171.36 (C-4)、170.26 (C-6)、168.49 (C-2)、105.08 (C-1)、104.45 (C-3)、90.75 (C-5)、55.17 (-CH₃)、32.70 (-CH₃)。综合上述物理数据和光谱数据, 与参考文献[3] 对比鉴定该化合物为2,4-二羟基-6-甲氧基-3-醛基-苯乙酮, 从钩腺大戟中首次分离得到。

2.3 化合物 白色针状晶体(石油醚-乙酸乙酯), mp:255.6~257.2, FeCl₃ 反应阳性, 说明有酚羟基存在; ESI-MS m/z [M-H]⁻ 195.7, 分子量为196, IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹): 3140 (-OH)、2900、1600、1560、1341、1250、940; ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): 15.34 (-CH₃)、32.41 (-CH₃)、55.63 (-CH₃)、203.65 (-CO)、105.11 (C-1)、163.08 (C-2)、106.37 (C-3)、163.45 (C-4)、92.64 (C-5)、162.25 (C-6)。综合上述物理数据和光谱数据, 与参考文献[4] 对比鉴定该化合物为1-(2,4-二羟基-6-甲氧基-3-甲基-苯乙酮), 即狼毒乙素, 从钩腺大戟中首次分离得到。

2.4 化合物IV 白色针状晶体, mp:71.9~73.7 (氯仿), FeCl₃ 反应呈阳性, 说明有酚羟基存在, ESI-MS m/z 469.3 [M+Na]⁺, 分子量为446, IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹): 3550 (-OH)、2920、2845、1680 (-CO)、1620 (C=C)、1600、1520 (苯环)、1405、1374、1286、1255、1182、1163、1031、840; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.92 (1H, d, J=8.1 Hz, 5-H)、7.03 (1H, d, J=1.8 Hz, 2-H)、7.06 (1H, dd, J=8.1 Hz, 6-H), 这3个H为芳香质子信号, 说明有3-取代苯环, 6.31 (1H, d, J=15.9 Hz, 8-H)、

3.92 (3H, s, OCH₃)、4.21 (2H, t, J=6.7 Hz, OCH₂)、1.25 (多个H, 多个CH₂)、0.90 (3H, t, J=6.5 Hz, CH₃)。综合上述物理数据和光谱数据, 与参考文献[5] 对比鉴定该化合物为3-甲氧基-4-羟基-反式-苯丙烯酸正十八醇酯(IV)。

2.5 化合物V 无色针状晶体, mp:138.2~140.2 (丙酮), 香草醛-浓硫酸反应显紫色, IR 光谱数据与-谷甾醇的IR 光谱数据一致, 与标准品在TLC上经多种展开剂展开, 其R_f 值一致, 与参考文献[6] 对比鉴定为-谷甾醇(V)。

2.6 化合物VI 白色无定形粉末(甲醇), mp:77~78, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 3.64 (2H, m, J=6.8 Hz, H1)、0.89 (3H, t, J=6.8 Hz, H28); ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): 63.13 (C1)、32.84 (C2)、29.69、29.61、29.44、29.35 (多个亚甲基C)、25.76 (C3)、31.93 (C26)、22.68 (C27)、14.08 (C28)。以上¹³C NMR 光谱数据与正二十八烷醇的文献[7] 值一致, 故鉴定为正二十八烷醇。

3 结论

目前从钩腺大戟根乙醇提取物的石油醚萃取段分离得到6个已知化合物, 这些化合物均为首次从该植物中分离得到。

参考文献

(上接第6983页)

- [30] 许松姬, 韩春姬, 许妍姬. 轮叶党参降血脂保健饮料中总黄酮的含量测定[J]. 延边大学医学学报, 2007, 30(2): 111-112.
- [31] 都凤华, 王雪松, 姜明珠, 等. 轮叶党参冷冻调理食品的研制[J]. 食品科技, 2007(7): 89-91.
- [32] 殷智. 党参商品名称辨析[J]. 湖北中医杂志, 2001, 23(11): 49-50.
- [33] 肖智. 党参的商品分类及其混淆品的鉴别[J]. 人参研究, 2003, 15(1): 37-38.
- [34] 彭耀. 一种党参伪品的鉴别[J]. 基层中药杂志, 2000, 14(3): 27.
- [35] 潘庆阳. 党参与其伪品银柴胡的鉴别[J]. 时珍国医国药, 2003, 14(2): 91.
- [36] 杨粹华, 顾琳娜. 党参及其伪品迷果芹的鉴别[J]. 中国医院药学杂志, 2004, 24(12): 789.
- [37] 原富智. 莫要盲目扩大党参种植[J]. 农技服务, 2003(6): 44.
- [38] 何春雨, 蔺海明, 马占川, 等. 党参立体栽培的产量效应及其因子回归与相关分析[J]. 甘肃科技, 2004, 20(5): 146-148.
- [39] 王顺平, 琚建良, 琚支良, 等. 山地党参栽培技术[J]. 农业技术通讯,

- [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, 1999: 122-124.
- [2] 刘文黎, 何风雷, 阮子镛, 等. 狼毒大戟的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2001, 126(3): 180-182.
- [3] DING Y L, JIA Z J. Two phenolic derivatives from Euphorbia Kansui[J]. Phytochemistry, 1992, 31(4): 1435-1436.
- [4] 张涵庆, 丁云梅. 月腺大戟根中有效成分的研究[J]. 植物学报, 1987, 29(4): 429-431.
- [5] 孔令义, 闵知大. 大戟根化学成分的研究[J]. 药学学报, 1996, 31(7): 524-529.
- [6] CHENG J, BAI Y J, ZHAO Y Y, et al. Studies on the phenylpropanoids from Eucommia ulmoides[J]. China Journal of Materia Medica, 2002, 27(1): 38-40.
- [7] 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.
- [40] 漆琚涛. 小麦套种党参苗“两高一优”栽培模式[J]. 农业科技通讯, 2001(11): 6.
- [41] 赵丽华. 党参高产栽培技术[J]. 四川农业科技, 2005(4): 26.
- [42] 刘兴元. 党参杂草化学防除初探[J]. 安徽农学通报, 2006, 12(6): 16.
- [43] 漆文选. 半干旱区党参高效栽培及粗加工技术[J]. 甘肃农业科技, 2002(6): 25-26.
- [44] 何先元, 江益, 李开萍. 川党参种子发芽检验标准化研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(4): 1465-1466.
- [45] 胡方方, 李宗芸, 黄淑峰. 明党参组织培养研究[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(8): 2232-2233.
- [46] 王艳, 钟韶霞. ICP-MS 法测定党参中重金属元素含量[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(5): 1741, 1772.
- [47] 刘兴元. 党参紫纹羽病的发生与防治[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(14): 3392.
- [48] 赵庆芳, 郭鹏辉. 党参水浸液对不同作物的化感作用研究[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(24): 7511-7513.