

斑地锦的化学成分

柳润辉, 孔令义

(中国药科大学, 江苏 南京 210038)

The chemical constituents of *Euphorbia maculata* L. LIU Run-hui, KONG Ling-yi (China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2001, 10(1): 60-61

Abstract: Nine compounds were isolated from the ethanol extracts of *Euphorbia maculata* L. By spectroscopic and chemical methods, their chemical structures were identified as: quercetin (I), kaempferol (II), apigenin-7-O-glucoside (III), luteolin-7-O-glucoside (IV), quercetin-3-O-arabinoside (V), ethyl gallate (VI), ellagic acid (VII), scopoletin (VIII) and umbelliferone (IX). Compounds III ~ IX are found from this species for the first time.

关键词: 斑地锦; 黄酮类; 酚酸; 香豆素

Key words: *Euphorbia maculata* L.; flavonoids; phenolic acid; coumarin

中图分类号: Q946.8 文献标识码: A 文章编号: 1004-0978(2001)01-0060-02

斑地锦 (*Euphorbia maculata* L.) 系大戟科 (Euphorbiaceae) 植物, 一年生匍匐小草本, 具有清湿热、止血、通乳的功效, 常用以治疗痢疾、疳积、外伤出血、痈肿疮毒。药典上将其作为地锦草入药, 近代药理研究表明斑地锦具有抗菌及抗寄生虫的作用^[1,2]。文献^[3-6]报道斑地锦的化学成分主要为黄酮、甾醇、三萜及鞣质类化合物。为进一步寻找斑地锦的抗菌活性物质, 进行了化学成分分析, 从中分离得到 9 个化合物, 经理化性质和波谱分析鉴定为: 槲皮素 (I)、山柰酚 (II)、芹菜素-7-O-葡萄糖甙 (III)、木犀草素-7-O-葡萄糖甙 (IV)、槲皮素-3-O-阿拉伯糖甙 (V)、没食子酸乙酯 (VI)、鞣花酸 (VII)、东莨菪素 (VIII) 及伞形花内酯 (IX)。其中化合物 III ~ IX 为首次从该植物中分得。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

X₄型显微熔点测定仪 (未校正); PEKIN-ELMER983 型红外光谱仪 (KBr 压片); PEKIN-ELMER LAMBDA 2 型紫外光谱仪; Bruker ACF-300 型核磁共振光谱仪 (TMS 为内标)。柱层析用硅胶 (200~300 目) 及薄层层析用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。洗脱剂 A: V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 10:1~5:4; 洗脱剂 B: V(氯仿): V(甲醇) = 10:1~5:2; 试剂均为分析纯。

供试用斑地锦于 1998 年 7 月采自南京老山, 由中国药科大学药用植物教研室龚祝南博士鉴定。

1.2 提取与分离

斑地锦全草干燥粗粉 5 kg, 用 95% 乙醇加热回流提取 3 次 (分别为 3 h, 2 h 和 1 h), 合并提取液, 回收溶剂得浸膏 600 g。后者分别用石油醚、乙酸乙酯萃取。取乙酸乙酯萃取物 100 g 与 150 g 硅胶拌样, 湿法装柱。先以洗脱剂 A 进行梯度洗脱, 再以洗脱剂 B 进行梯度洗脱。所得的流份再经反复的

硅胶柱层析及 Sephadex-LH20 进行纯化, 分别得到化合物 I ~ IX。

1.3 鉴定

I 黄色针晶 (甲醇) mp 314~315℃。盐酸-镁粉反应呈阳性。其 TLC R_f 值、UV 和 IR 光谱与标准品槲皮素一致, 故鉴定为槲皮素。

II 黄色针晶 (甲醇) mp 275~277℃。盐酸-镁粉反应呈阳性。其 TLC R_f 值、UV 和 IR 光谱与标准品山柰酚一致, 故鉴定为山柰酚。

III 黄色粉末 (甲醇) mp 226~228℃。盐酸-镁粉反应呈阳性。IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3434, 3090, 1654, 1609, 1589, 1498, 1176, 1083, 833。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 268, 330。¹HNMR (DMSO-d₆) δ : 7.97(2H, d, J = 8.8 Hz, C₂-H, C₆'-H), 6.95(2H, d, J = 8.8 Hz, C₃'-H, C₅'-H), 6.86(1H, s, C₃-H), 6.83(1H, d, J = 2.1 Hz, C₆-H), 6.45(1H, d, J = 2.1 Hz, C₆-H), 5.07(1H, d, J = 7.2 Hz, C₁'-H)。¹³CNMR (DMSO-d₆) δ : 181.9(4-C), 164.2(7-C), 161.2(2-C), 161.1(5-C), 161.0(4'-C), 156.8(9-C), 128.5(2'-C), 128.4((6'-C), 120.9(1'-C), 115.8(3'-C), 115.8(5'-C), 105.2(10-C), 103.0(3-C), 99.4(6-C), 94.8(8-C), 99.8(1"-C), 77.1(5"-C), 76.3(3"-C), 73.0(2"-C), 69.5(4"-C), 60.5(6"-C)。以上数据与文献^[6]中芹菜素-7-O-葡萄糖甙基本一致, 故鉴定为芹菜素-7-O-葡萄糖甙。

IV 黄色粉末 (甲醇) mp 252~254℃。盐酸-镁粉反应呈阳性。IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3483, 3447, 1656, 1607, 1566, 1498, 1273, 1177, 1086, 1030, 839。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 255, 268(sh), 348。¹HNMR (DMSO-d₆) δ : 7.47(1H, d, J = 2.3 Hz,

收稿日期: 2000-07-03

作者简介: 柳润辉 (1971-), 女, 山东莒县人, 博士生, 主要从事天然药物活性成分的研究。

C_2 -H), 7.44(1H, dd, $J=2.2, 8.2$ Hz, C_6 -H), 6.91(1H, d, $J=8.2$ Hz, C_7 -H), 6.81(1H, d, $J=2.1$ Hz, C_6 -H), 6.75(1H, s, C_3 -H), 6.46(1H, d, $J=2.1$ Hz, C_6 -H), 5.07(1H, d, $J=7.2$ Hz, C_1 -H)。 13 CNMR (DMSO- d_6) δ : 182.0(4-C), 164.6(2-C), 163.1(7-C), 161.2(5-C), 157.1(9-C), 150.0(4'-C), 145.8(3'-C), 121.5(1'-C), 119.3(6'-C), 116.1(5'-C), 113.6(2'-C), 105.4(10-C), 103.3(3-C), 99.7(6-C), 94.8(8-C), 100.0(1''-C), 77.2(3''-C), 76.5(5''-C), 73.2(2''-C), 69.7(4''-C), 60.7(6''-C)。以上数据与文献[6]中木犀草素-7-O-葡萄糖甙基本一致,故鉴定为木犀草素-7-O-葡萄糖甙。

V 黄色粉末(甲醇) mp 242~244 $^{\circ}$ C。盐酸-镁粉反应呈阳性。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3327, 1651, 1606, 1550, 1362, 1199, 947。UV λ_{\max}^{MeOH} nm: 258, 359。 1 HNMR (DMSO- d_6) δ : 7.58(1H, dd, $J=2.2, 8.4$ Hz, C_6 -H), 7.49(1H, d, $J=2.2$ Hz, C_2 -H), 6.85(1H, d, $J=8.4$ Hz, C_7 -H), 6.45(1H, d, $J=2.0$ Hz, C_8 -H), 6.22(1H, d, $J=2.0$ Hz, C_6 -H), 5.25(1H, d, $J=5.3$ Hz, C_1 -H)。 13 CNMR (DMSO- d_6) δ : 177.6(4-C), 164.1(7-C), 161.1(5-C), 156.8(9-C), 156.3(2-C), 148.3(4'-C), 144.9(3'-C), 133.3(3-C), 121.6(6'-C), 120.9(1'-C), 115.4(2', 5'-C), 103.9(10-C), 96.6(6-C), 93.5(8-C), 107.7(1''-C), 85.8(4''-C), 82.0(2''-C), 76.9(3''-C), 60.5(5''-C)。以上数据与文献[7,8]中槲皮素-3-O-阿拉伯糖甙基本一致,故鉴定为槲皮素-3-O-阿拉伯糖甙。

VI 白色针晶(氯仿-甲醇) mp 136~138 $^{\circ}$ C。FeCl $_3$ 反应显蓝黑色。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3454, 3300, 1710, 1617, 1540, 1410, 1385, 1315, 1255, 1200, 1040, 760。UV λ_{\max}^{MeOH} nm: 217, 273。 1 HNMR (CD $_3$ OD) δ : 7.26(2H, s, C_2 -H, C_6 -H), 4.68(2H, q, —OCH $_2$ —), 1.53(3H, t, —OCH $_2$ CH $_3$)。 13 CNMR (DMSO- d_6) δ : 169.1(—C=O), 146.9(3-C, 5-C), 140.2(1-C), 122.3(4-C), 110.5(2-C, 6-C), 62.1(—OCH $_2$ —), 15.1(—OCH $_2$ CH $_3$)。以上数据与文献[9]中没食子酸乙酯基本一致,故鉴定为没食子酸乙酯。

VII 黄色粉末(甲醇) mp > 350 $^{\circ}$ C。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3556, 3436, 1702, 1619, 1582, 1055, 882, 757。UV λ_{\max}^{MeOH} nm: 366, 254。 1 HNMR (DMSO- d_6) δ : 7.47(2H, s)。以上数据与文献[10]中鞣花酸基本一致,故鉴定为鞣花酸。

VIII 淡黄色针晶(氯仿-甲醇) mp 202~204 $^{\circ}$ C。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3343, 1715, 1611, 1570, 1514, 1297, 1263, 1143, 1020, 863。UV λ_{\max}^{MeOH} nm: 345, 298。 1 HNMR (CDCl $_3$) δ : 7.60(1H, d, $J=9.5$ Hz, C_4 -H), 6.91(1H, s, C_5 -H), 6.85(1H, s, C_6 -H), 6.26(1H, d, $J=9.5$ Hz, C_3 -H), 3.95(3H, s, C_6 -OCH $_3$)。 13 CNMR (CDCl $_3$) δ : 161.5(2-C), 150.2(7-C), 149.8(9-C), 144.1(6-C), 143.4(4-C), 113.4(5-C), 111.5(10-C), 107.6(3-C), 103.2(8-C), 56.5(—OCH $_3$)。以上数据

与文献[11]中东茛菪素基本一致,故鉴定为东茛菪素。

IX 淡黄色针晶(甲醇) mp 224~226 $^{\circ}$ C。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3165, 1715, 1685, 1603, 1573, 1517, 1457, 1413, 1323, 1233, 1132, 990, 908, 841, 758, 628。UV λ_{\max}^{MeOH} nm: 325, 215。 1 HNMR [(CD $_3$) $_2$ CO] δ : 7.84(1H, d, $J=9.5$ Hz, C_4 -H), 7.47(1H, d, $J=8.5$ Hz, C_5 -H), 6.81(1H, dd, $J=8.5, 2$ Hz, C_7 -H), 6.73(1H, d, $J=2$ Hz, C_6 -H), 6.14(1H, d, $J=9.5$ Hz, C_3 -H)。 13 CNMR [(CD $_3$) $_2$ CO] δ : 162.6(2-C), 161.8(7-C), 157.2(9-C), 145.3(4-C), 130.7(5-C), 114.2(6-C), 112.9(10-C), 112.9(3-C), 103.5(8-C)。以上数据与文献[12]中伞形花内酯基本一致,故鉴定为伞形花内酯。

据报道地锦草(*E. humifasia* Wild)的主要抗菌活性物质为黄酮类化合物^[13],本分析结果表明,斑地锦所含黄酮类化合物与地锦草基本一致,因此从化学角度考虑,斑地锦作为地锦草入药是可行的。

参考文献

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典一九九〇年版(一部)[M]. 北京:人民卫生出版社,1990. 103.
- [2] 中华本草编委会. 中华本草(第四卷)[M]. 上海:上海科学技术出版社,1998. 789.
- [3] Tanaka R, Matsunaga S. Fernane and multiflorane triterpene ketols from *Euphorbia supina* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(12): 4093-4097.
- [4] Agata I, Hatano T, Nakaya Y, et al. Tannins and related polyphenols of *Euphorbiaceae* plants[J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(4): 881-883.
- [5] 方乍浦,曾宪仪,张亚均,等. 斑地锦化学成分的研究[J]. *中草药*, 1993, 24(5): 230-233.
- [6] 周雷宏,袁久荣. 中华苦苣菜化学成分的研究[J]. *中草药*, 1996, 27(5): 267.
- [7] Seetharaman T R, Manjula K. Flavonoid pattern of semiparasite *Taxillus bracteatus* growing on *Lanea coromandelica* and *Psidium guajava* [J]. *J Indian Chem Soc*, 1996, 73: 499.
- [8] Markham K R, Ternal B, Stanley R, et al. Carbon-13 NMR studies of flavonoids- III [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34: 1389.
- [9] 吴龙云,凌桂生,许学健,等. 板栗毛壳的抗菌活性成分[J]. *中草药*, 1991, 22(8): 370.
- [10] 王明时,阮氏白莲. 叶下珠化学成分的研究[J]. *南京药学院学报*, 1983, 15(1): 72.
- [11] Shafizadeh F, Melnikoff A B. Coumarins of *Ariemisia tridentata* ssp. *vaseyana* [J]. *Phytochemistry*, 1970, 9: 1311-1316.
- [12] 于德泉. 分析化学手册(第五分册)[M]. 北京:人民卫生出版社,1989. 384, 764.
- [13] 李荣芷,何云庆,刘虎,等. 地锦草化学成分的研究[J]. *北京医学院学报*, 1983, 15(1): 72-74.

(责任编辑:惠红)