

飞扬草中酚类成分的分离与鉴定

杨光忠¹, 石宽¹, 甘飞², 吴士筠³, 杨文婷³, 陈玉²

(1 中南民族大学 药学院 武汉 430074; 2 中南民族大学 化学与材料科学学院 武汉 430074;

3 武汉工商学院 环境与生物工程学院 武汉 430065)

摘要 为研究飞扬草中的酚类化学成分,利用溶剂提取法、正、反相硅胶柱和半制备高效液相色谱法对其进行了分离纯化,并根据理化性质和波谱技术对其进行了结构鉴定。从飞扬草乙酸乙酯提取物中分离得到了12个酚类化合物,分别鉴定为木犀草素(1)、槲皮素(2)、3'-甲基杨梅黄酮(3)、松脂酚(4)、4-ketopinoresinol(5)、3,4-二羟基苯甲酸(6)、咖啡酸(7)、香草酸(8)、丁香酸(9)、没食子酸乙酯(10)、橙黄胡椒酰胺乙酸酯(11)、橙黄胡椒酰胺(12),其中化合物3、5、8、10~12为首次从飞扬草中分离得到。

关键词 飞扬草; 化学成分; 酚类化合物

中图分类号 Q629; R914.4 **文献标识码** A **文章编号** 1672-4321(2017)01-0043-04

Isolation and Identification of Phenolic Chemical Constituents from *Euphorbia hirta* L.

Yang Guangzhong¹, Shi Kuan¹, Gan Fei², Wu Shijun³, Yang Wenting³, Chen Yu²

(1 School of Pharmaceutical Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2 College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

3 College of Environmental and Biological Engineering, Wuhan Technology and Business University, Wuhan 430065, China)

Abstract To study the phenolic chemical constituents of *Euphorbia hirta* L., the chemical components were isolated and purified by solvent extraction, followed by normal and reverse phase silica gel column chromatography and semi-preparative HPLC. The structures of the isolated compounds were elucidated on the basis of chemical and spectroscopic analysis. Twelve compounds were isolated from the ethyl acetate extract of *Euphorbia hirta* L. and were identified as luteolin (1), quercetin (2), larycitrin (3), pinosresinol (4), 4-ketopinoresinol (5), 3,4-dihydroxy-benzoic acid (6), caffeic acid (7), vanilic acid (8), syringate (9), ethyl gallate (10), aurantiamide acetate (11), aurentiamide (12). Among these, compounds 3, 5, 8, 10-12 were isolated from this plant for the first time.

Keywords *Euphorbia hirta* L.; chemical constituents; phenolic constituents

飞扬草(*Euphorbia hirta* L.)为大戟科大戟属植物,一年生草本植物,是我国传统中药,广泛分布于我国南部和西南的福建、广西、广东等地区,资源丰富。飞扬草全草入药,可用于治疗痢疾、湿疹、血尿、肠胃炎等疾病^[1]。该植物含有三萜、二萜、甾体、香豆素、木脂素、黄酮和酚类等结构类型的化合物,具有抗过敏、抗焦虑、抗炎、镇静止痛、抗疟、抗氧化和抗癌等多种药理作用^[2-4]。其中的酚类化合物为植物的次生代谢产物,具抗氧化、抗突变、抗炎、防辐射、降血压、抑菌

等活性^[5]。

为了进一步阐明飞扬草的药效物质基础,本文采取系统溶剂提取法、正相和反相硅胶柱色谱法、半制备高效液相色谱法等现代分离技术,对飞扬草的化学成分进行了分离和纯化,得到了12个酚类化合物,经波谱鉴定其结构分别为木犀草素(1)、槲皮素(2)、3'-甲基杨梅黄酮(3)、松脂酚(4)、4-ketopinoresinol(5)、3,4-二羟基苯甲酸(6)、咖啡酸(7)、香草酸(8)、丁香酸(9)、没食子酸乙酯(10)、橙黄胡椒酰胺乙酸

收稿日期 2016-10-22

作者简介 杨光忠(1968-),男,教授,博士,研究方向:天然药物化学,E-mail: yanggz888@126.com

基金项目 国家自然科学基金资助项目(31370379)

酯(11)、橙黄胡椒酰胺(12)。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

飞扬草购于广西南宁,由广西国际壮医医院滕红丽研究员鉴定为大戟科大戟属植物飞扬草(*Euphorbia hirta* L.)。硅胶(200~300目)和硅胶H(青岛海洋化工厂),ODS硅胶(50 μm,日本YMC),石油醚、乙酸乙酯、甲醇(分析纯,国药集团化学试剂),乙腈(色谱纯,昌泰兴业)。

全数字化超导核磁共振仪(AVANCE III-500Hz,德国Bruker),高效液相色谱仪(Ultimate 3000半制备型,美国戴安,VWD、DAD检测器),半制备型色谱柱(YMC-Pack ODS-A, 250 mm × 10 mm, 5 μm)。

1.2 提取与分离

4.6 kg 干燥飞扬草全草粉碎后用95%乙醇室温浸泡3次,每次24 h,提取液真空抽滤后减压旋蒸得乙醇提取物(160 g)。乙醇提取物依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇和水萃取得石油醚提取物(40 g)、乙酸乙酯提取物(55 g)、正丁醇提取物(35 g)和水提取物(20 g)。合并石油醚和乙酸乙酯提取物,经正相硅胶柱(200~300目)层析分离,用石油醚-乙酸乙酯(体积比19:1→0:1)梯度洗脱,TLC检测后合并相同组分,共收集到5个组分(Fr.1~Fr.5)。Fr.4经反相硅胶柱(50 μm)分离,共收集到19个组分(Fr.4.A~Fr.4.S)。Fr.4.I(60.5 mg)经HPLC[流动相V(乙腈):V(水)=33:67]分离得到化合物1(4.5 mg)、2(3.0 mg)、3(1.8 mg)。Fr.4.G(79.5 mg)经HPLC[流动相V(乙腈):V(水)=23:77]分离得到化合物4(2.8 mg)、5(1.1 mg)。Fr.4.C(144.8 mg)经HPLC[流动相V(乙腈):V(水)=14.8:85.2]分离得到化合物6(4.6 mg)、7(4.9 mg)、8(3.1 mg)、9(4.3 mg)、10(9.4 mg)。Fr.3经反相硅胶柱(50 μm)分离,共收集到21个组分(Fr.3.A~Fr.3.U)。Fr.3.M结晶得到晶体A。晶体A甲醇溶解后经HPLC[流动相V(乙腈):V(水)=60:40]分离得到化合物11(16.1 mg)。Fr.4.K(150.5 mg)经硅胶H色谱柱分离,共收集到4个组分(Fr.4.K.I~Fr.4.K.IV)。Fr.4.K.III(100.0 mg)经HPLC[流动相V(乙腈):V(水)=45:55]分离得到化合物12(6.2 mg)。

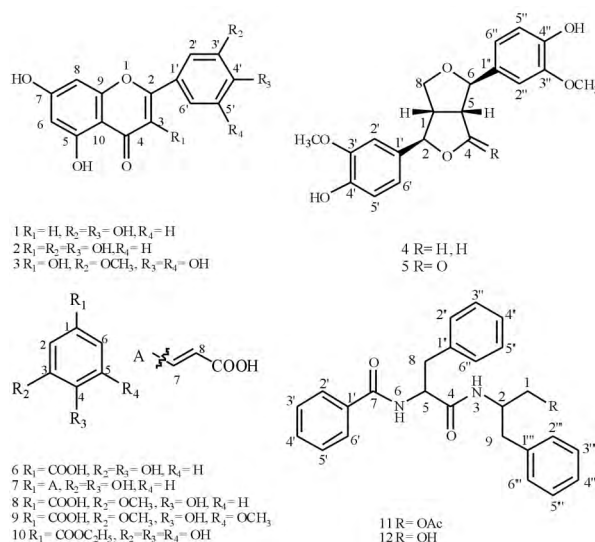


图1 化合物1~12的结构式

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1-12

2 结果

2.1 结构鉴定

化合物1:黄色针状结晶,分子式为C₁₅H₁₀O₆。¹H NMR(500 MHz, CD₃OD) δ_H: 6.52(1H, s, H-3), 6.19(1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 6.42(1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 7.36(1H, d, J=2.0 Hz, H-2'), 6.88(1H, d, J=8.5 Hz, H-5'), 7.37(1H, dd, J=8.5, 2.0 Hz, H-6'); ¹³C NMR(125 MHz, CD₃OD) δ_C: 183.9(C-4), 166.4(C-7), 166.1(C-2), 163.3(C-9), 159.5(C-5), 151.1(C-4'), 147.2(C-3'), 123.8(C-1'), 120.4(C-6'), 117.0(C-5'), 114.3(C-2'), 105.4(C-10), 104.0(C-3), 100.3(C-6), 95.2(C-8)。上述数据与文献报道的木犀草素基本一致^[6],故鉴定化合物1为木犀草素。

化合物2:黄色固体,分子式为C₁₅H₁₀O₇。¹H NMR(500 MHz, CD₃OD) δ_H: 6.16(1H, d, J=1.5 Hz, H-6), 6.38(1H, d, J=1.5 Hz, H-8), 7.72(1H, d, J=2.0 Hz, H-2'), 6.87(1H, d, J=8.5 Hz, H-5'), 7.62(1H, dd, J=8.5, 1.5 Hz, H-6'); ¹³C NMR(125 MHz, CD₃OD) δ_C: 177.5(C-4), 165.7(C-7), 162.7(C-5), 158.4(C-9), 148.9(C-4'), 148.1(C-2), 146.4(C-3'), 137.5(C-3), 124.3(C-1'), 121.8(C-6'), 116.4(C-2'), 116.2(C-5'), 104.7(C-10), 99.4(C-6), 94.6(C-8)。上述数据与文献报道的槲皮素基本一致^[7,8],故鉴定化合物2为槲皮素。

化合物 3: 黄色固体, 分子式为 $C_{16}H_{12}O_8$. 1H NMR(500 MHz, CD_3OD) δ_H : 6.40(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.55(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.30(1H, s, H-2'), 7.13(1H, s, H-6'), 3.84(3H, s, 3'-OCH₃). 上述数据与文献报道的 3'-甲基杨梅黄酮基本一致^[9] 故鉴定化合物 3 为 3'-甲基杨梅黄酮.

化合物 4: 白色固体, 分子式为 $C_{20}H_{22}O_6$. 1H NMR(500 MHz, CD_3OD) δ_H : 6.94(2H, d, $J=2.0$ Hz, H-2', 2''), 6.76(2H, d, $J=8.0$ Hz, H-5', 5''), 6.80(2H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6', 6''), 4.70(2H, d, $J=4.0$ Hz, H-2, 6), 3.13(2H, m, H-4, 5), 3.83(2H, dd, $J=9.0, 3.5$ Hz, Ha-8, Ha-4), 4.22(2H, dd, $J=9.0, 7.0$ Hz, Hb-8, Hb-4), 3.85(6H, s, 3', 3''-OCH₃); ^{13}C NMR(125 MHz, CD_3OD) δ_C : 149.3(C-3', 3''), 147.5(C-4', 4''), 133.9(C-1', 1''), 120.2(C-6', 6''), 116.2(C-5', 5''), 111.1(C-2', 2''), 87.7(C-2, 6), 72.8(C-4, 8), 56.5(3', 3''-OCH₃), 55.5(C-1, 5). 上述数据与文献报道的松脂酚基本一致^[10] 故鉴定化合物 4 为松脂酚.

化合物 5: 白色固体, 分子式为 $C_{20}H_{20}O_7$. 1H NMR(500 MHz, CD_3OD) δ_H : 3.34(1H, m, H-1), 5.22(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-2), 3.66(1H, dd, $J=9.0, 4.0$ Hz, H-5), 5.38(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-6), 4.02(1H, dd, $J=9.5, 4.5$ Hz, Ha-8), 4.28(1H, m, Hb-8), 6.77~6.96(6H, m, Ar-H), 3.85(3H, s, 3'-OCH₃), 3.86(3H, s, 3''-OCH₃); ^{13}C NMR(125 MHz, CD_3OD) δ_C : 179.8(C-4), 149.5(C-4''), 149.3(C-4'), 148.3(C-3''), 147.6(C-3'), 133.3(C-1''), 132.6(C-1'), 119.9(C-6''), 119.6(C-6'), 116.6(C-5''), 116.3(C-5'), 110.8(C-2''), 110.7(C-2'), 87.3(C-6), 85.2(C-2), 74.0(C-8), 56.6(3'-OCH₃), 56.5(3''-OCH₃), 51.2(C-5), 46.8(C-1). 上述数据与文献报道的 4-ketopinonesinol 基本一致^[11] 故鉴定化合物 5 为 4-ketopinonesinol.

化合物 6: 白色针状晶体, 分子式为 $C_7H_6O_4$. 1H NMR(500 MHz, CD_3OD) δ_H : 7.40(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.76(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 7.39(1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C NMR(125 MHz, CD_3OD) δ_C : 170.6(-COOH), 151.6(C-4), 146.2(C-3), 124.1(C-6), 123.5(C-1), 117.8(C-2), 115.9(C-5). 上述数据与文献报道的 3-*A*-二羟基苯甲酸基本一致^[12] 故鉴定化合物 6 为 3-*A*-二羟基苯甲酸.

化合物 7: 黄色针状结晶, 分子式为 $C_9H_8O_4$. 1H

NMR(500 MHz, CD_3OD) δ_H : 7.00(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.75(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 6.90(1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6), 7.49(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 6.19(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8); ^{13}C NMR(125 MHz, CD_3OD) δ_C : 171.4(-COOH), 149.6(C-4), 147.0(C-3), 147.0(C-7), 128.0(C-1), 123.0(C-6), 116.6(C-2), 116.0(C-5), 115.2(C-8). 上述数据与文献报道的咖啡酸基本一致^[13] 故鉴定化合物 7 为咖啡酸.

化合物 8: 白色针状结晶, 分子式为 $C_8H_8O_4$. 1H NMR(500 MHz, CD_3OD) δ_H : 7.53(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.81(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5), 7.52(1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6), 3.87(3H, s, -OCH₃); ^{13}C NMR(125 MHz, CD_3OD) δ_C : 170.4(-COOH), 152.7(C-4), 148.8(C-3), 125.3(C-6), 123.4(C-1), 115.9(C-2), 113.9(C-5), 56.5(-OCH₃). 上述数据与文献报道的香草酸基本一致^[14] 故鉴定化合物 8 为香草酸.

化合物 9: 白色针状结晶, 分子式为 $C_9H_{10}O_5$. 1H NMR(500 MHz, CD_3OD) δ_H : 7.31(2H, s, H-2, 6), 3.88(6H, s, 3-OCH₃, 5-OCH₃); ^{13}C NMR(125 MHz, CD_3OD) δ_C : 170.7(-COOH), 148.9(C-3, 5), 141.6(C-4), 122.7(C-1), 108.4(C-2, 6), 56.9(3-OCH₃, 5-OCH₃). 上述数据与文献报道的丁香酸基本一致^[15] 故鉴定化合物 9 为丁香酸.

化合物 10: 白色固体, 分子式为 $C_9H_{10}O_5$. 1H NMR(500 MHz, CD_3OD) δ_H : 7.01(2H, s, H-2, 6), 4.23(2H, q, $J=7.0$ Hz, -OCH₂-), 1.30(3H, t, $J=7.0$ Hz, -CH₃); ^{13}C NMR(125 MHz, MeOD) δ_C : 168.7(C=O), 146.6(C-3, 5), 139.5(C-4), 121.8(C-1), 110.1(C-2, 6), 61.8(-OCH₂-), 14.8(-CH₃). 上述数据与文献报道的没食子酸乙酯基本一致^[16] 故鉴定化合物 10 为没食子酸乙酯.

化合物 11: 白色固体, 分子式为 $C_{27}H_{28}O_4N_2$. 1H NMR(500 MHz, CD_3OD) δ_H : 1.99(3H, s, -OAc), 3.88(1H, dd, $J=11.0, 6.0$ Hz, Ha-1), 3.96(1H, dd, $J=11.0, 4.5$ Hz, Hb-1), 4.29(1H, m, H-2), 4.77(1H, m, H-5), 3.11(1H, dd, $J=14.0, 7.0$ Hz, Ha-8), 2.98(1H, dd, $J=13.5, 8.5$ Hz, Hb-8), 2.84(1H, dd, $J=14.0, 6.5$ Hz, Ha-9), 2.77(1H, dd, $J=14.0, 8.0$ Hz, Hb-9), 7.05~7.75(15H, m, Ar-H); ^{13}C NMR(125 MHz, MeOD) δ_C : 173.5(-OAc), 172.8(C-4), 170.1(C-7), 139.0(C-1''), 138.6(C-1'), 135.4(C-1'), 133.0(C-4'), 130.5(C-

3", 5"), 130.4 (C-2", 6"), 129.7 (C-2", 6"), 129.6 (C-3', 5', 3", 5"), 128.6 (C-4"), 128.0 (C-4"), 127.7 (C-2', 6'), 66.3 (C-1), 56.8 (C-5), 51.3 (C-2), 39.1 (C-8), 38.1 (C-9), 20.9 (—OAc). 上述数据与文献报道的橙黄胡椒酰胺乙酸酯基本一致^[17], 故鉴定化合物 11 为橙黄胡椒酰胺乙酸酯.

化合物 12: 白色固体, 分子式为 $C_{25}H_{26}O_3N_2$. 1H NMR(500 MHz, CD_3OD) δ_H : 4.78(1H, m, H-5), 3.14(1H, dd, $J = 13.5, 6.0$ Hz, Ha-8), 2.96(1H, dd, $J = 13.5, 9.0$ Hz, Hb-8), 4.06(1H, m, H-2), 2.90(1H, dd, $J = 13.5, 6.0$ Hz, Ha-9), 2.70(1H, dd, $J = 13.5, 8.0$ Hz, Hb-9), 3.42(2H, m, H-1), 7.00 ~ 7.70(15H, m, Ar-H); ^{13}C NMR(125 MHz, CD_3OD) δ_C : 173.4(C-4), 170.1(C-7), 139.8(C-1"), 138.8(C-1"), 135.4(C-1'), 133.0(C-4'), 130.5(C-3", 5"), 130.5(C-3", 5"), 129.6(C-2", 6"), 129.6(C-2", 6"), 129.5(C-2', 6'), 128.6(C-4"), 127.9(C-3', 5'), 127.4(C-4"), 64.0(C-1), 56.8(C-5), 54.4(C-2), 39.0(C-8), 38.0(C-9). 上述数据与文献报道的橙黄胡椒酰胺基本一致^[18], 故鉴定化合物 12 为橙黄胡椒酰胺.

3 结语

对飞扬草进行了系统分离, 得到 12 个酚类化合物, 分别鉴定为木犀草素(1)、槲皮素(2)、3'-甲基杨梅黄酮(3)、松脂酚(4)、4-ketopinonesinol(5)、3,4-二羟基苯甲酸(6)、咖啡酸(7)、香草酸(8)、丁香酸(9)、没食子酸乙酯(10)、橙黄胡椒酰胺乙酸酯(11)、橙黄胡椒酰胺(12). 其中, 化合物 3、5、8、10 ~ 12 为首次从飞扬草中分离得到, 为飞扬草的开发和研究工作提供了一定的依据.

参 考 文 献

- [1] Wu Y, Qu W, Geng D, et al. Phenols and flavonoids from the aerial part of *Euphorbia hirta* [J]. *Chin J Nat Medicines*, 2012, 10(1): 40-42.
- [2] Li E T, Liu K H, Zang M H, et al. Chemical constituents from *Euphorbia hirta* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2015, 62: 204-207.
- [3] 宋 龙, 徐宏喜, 杨 莉, 等. 飞扬草的化学成分与药理活性研究概况 [J]. *中药材*, 2012, 35(6): 1003-1009.
- [4] Yan S J, Ye D W, Wang Y, et al. Ent-Kaurane diterpenoids from *Euphorbia hirta* [J]. *Rec Nat Prod*, 2011, 5(4): 247-251.
- [5] 贤景春, 林婉华. 飞扬草总多酚提取及其对羟基自由基的抑制作用 [J]. *云南农业大学学报*, 2014, 29(1): 131-134.
- [6] 徐 燕, 梁敬钰. 苦苣菜的化学成分 [J]. *中国药科大学学报*, 2005, 36(5): 411-413.
- [7] 许泽龙, 杨丰庆, 夏之宁. 绞股蓝化学成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2013, 25(8): 1067-1069.
- [8] 杨新洲, 汪 超, 杨 静, 等. 密花美登木叶化学成分研究 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2014, 33(1): 48-50.
- [9] 郭 剑, 徐丽珍, 杨世林. 聚花过路黄的化学成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 1998, 10(4): 10-14.
- [10] 徐文秀, 李 兰, 杨光宇, 等. 烟草中酚类化合物的研究 [J]. *云南农业大学学报*, 2015, 30(6): 965-968.
- [11] Thurdpong S, Uraiwan S, Yordhathai T, et al. Chemical constituents from the stems of *Alyxia schlechteri* [J]. *Phytochem Lett*, 2015, 11: 80-84.
- [12] 陈 玉, 甘 飞, 刘 慧, 等. 人面果果实化学成分的研究 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2016, 35(4): 9-11.
- [13] 梅之南, 尹雪菲, 丁 昕, 等. 独一味化学成分的研究 (I) [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2014, 33(4): 57-60.
- [14] 陆江海, 赵玉英, 乔 梁, 等. 醉鱼草化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2001, 26(1): 41-43.
- [15] 龚婧如, 王书芳. 刺五加的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(12): 2337-2341.
- [16] 舒希凯, 段文娟, 刘 伟, 等. 芍药花化学成分研究 [J]. *中药材*, 2014, 37(1): 65-69.
- [17] 方凤凯, 汤 华, 刘宝妹, 等. 中国南海群海绵 *Agelas mauritiana* 的化学成分研究 [J]. *药学实践杂志*, 2015, 33(3): 242-245.
- [18] Zan K, Chen X Q, Fu Q, et al. Chemical ingredients isolated from the aerial parts of *Artemisia anomala* [J]. *Chin Pharm Sci*, 2010, 19(2): 95-99.