

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3142.2014.02.002

潘争红, 吴云飞, 宁德生, 等. 毛果巴豆根的化学成分研究[J]. 广西植物, 2014, 34(2):148—150

Pan ZH, Wu YF, Ning DS, et al. Chemical constituents from the root of *Croton lachynocarpus*[J]. *Guihaia*, 2014, 34(2):148—150

毛果巴豆根的化学成分研究

潘争红^{1*}, 吴云飞², 宁德生¹, 韦英亮³

(1. 广西植物功能物质研究与利用重点实验室, 广西植物研究所, 广西 桂林 541006;

2. 云南师范大学, 昆明 650500; 3. 广西分析测试研究中心, 南宁 530022)

摘要: 对大戟科巴豆属植物毛果巴豆的根进行化学成分研究, 并利用多种色谱方法分离得到 11 个化合物, 根据理化性质和波谱学手段鉴定了结构。它们分别是 3-乙酰高根二醇(1), 3-乙酰齐墩果酸(2), ilxgenin A(3), (24S)-24-ethylcholesta-3 β , 5 α , 6 β -triol(4), 邻苯二甲酸二丁酯(5), 邻苯二甲酸二异丁酯(6), 邻苯二甲酸正丁异丁酯(7), Aralia cerebroside(8), 熊果酸(9), β -谷甾醇(10), 胡萝卜苷(11)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 大戟科; 毛果巴豆; 化学成分

中图分类号: Q946.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2014)02-0148-03

Chemical constituents from the root of *Croton lachynocarpus*

PAN Zheng-Hong^{1*}, WU Yun-Fei², NING De-Sheng¹, WEI Ying-Liang(1. *Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany, Guilin 541006, China;* 2. *Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;*3. *Guangxi Analysis and Testing Research Center, Nanning 530022, China*)

Abstract: Eleven compounds were isolated from the root of *Croton lachynocarpus*. They were identified as 3-acetoxy-erythrodiol(1), 3-acetoxy-oleanoic acid(2), ilxgenin A(3), (24S)-24-ethylcholesta-3 β , 5 α , 6 β -triol(4), dibutyl phthalate(5), diisobutyl phthalate(6), phthalic acid butyl isobutyl ester(7), Aralia cerebroside(8), ursolic acid(9), β -sitosterol(10) and daucosterol(11) on the basis of spectroscopic data analyses. All the compounds were firstly isolated from this plant.

Key words: Euphorbiaceae; *Croton lachynocarpus*; chemical constituents

毛果巴豆(*Croton lachynocarpus*)为大戟科(Euphorbiaceae)巴豆属(*Croton*)植物, 民间以根和叶入药, 又名小叶双眼龙、细叶双眼龙、桃叶双眼龙、巡山虎, 分布于我国南部各省区(全国中草药汇编编写组, 1975)。据《广东中草药》记载, 小叶双眼龙具有祛风去湿、散瘀止痛、消肿解毒之功效, 民间用于

治风湿性关节炎、跌打肿痛、肌肉痹痛、蛇伤、产后风瘫等。至今未见其化学成分的研究报道。作为岩溶植物研究的一部分, 同时也为该植物的开发利用提供科学依据, 本文对毛果巴豆根进行化学成分的研究, 分离鉴定了 11 个化合物, 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

收稿日期: 2013-11-13 修回日期: 2014-02-17

基金项目: 广西自然科学基金(2011GXNSFB018022); 中国科学院“西部之光”人才培养计划项目(科发人教字[2012]179号); 广西师范大学教育部重点实验室开放基金(CMEMR2011-06)。

作者简介: 潘争红, 男, 博士, 副研究员, 主要从事天然药物化学成分与活性研究, (E-mail) pan7260@126.com。

* 通讯作者

1 材料与仪器

毛果巴豆干燥根 9.5 kg 购自广西南宁市山草堂中草药批发店,由广西植物研究所许为斌博士鉴定,凭证保存于广西植物功能物质研究与利用重点实验室。

Bruker DRX-600 MHz 超导核磁共振仪(TMS 内标,瑞士 Bruker 公司);Agilent 1200 制备型高效液相色谱仪,Eclipse XDB-C18(9.4 mm×250 mm,5 μm)(美国安捷伦公司);柱色谱和薄层色谱用硅胶(青岛海洋化工有限公司);凝胶 Sephadex LH-20(瑞士 Amershan Biosciences 公司);高效液相用试剂为市售色谱纯,其他所用试剂均为工业级,重蒸后使用。

2 提取与分离

干燥的毛果巴豆根 9.5 kg,用工业酒精浸提 3 次,提取液减压浓缩,浸膏合并,用水分散后用乙酸乙酯萃取。将乙酸乙酯萃取物(267 g)进行 100~200 目硅胶柱层析,石油醚:丙酮梯度洗脱(1:0→0:1),TLC 检测,合并,得到 4 个组分 Fr.1~Fr.4。Fr.2 部分经过反复硅胶柱层柱(200~300 目)和重结晶手段,得到化合物 **1**(90 mg)、**2**(68 mg)、**9**(120 mg)和 **10**(160 mg);通过半制备高压液相色谱分离(CH₃OH:H₂O,65:35),得到化合物 **5**(9 mg)、**6**(6 mg)和 **7**(10 mg)。Fr.3 部分利用 Sephadex LH-20 分段,再用硅胶柱层柱(200~300 目)纯化,得到化合物 **3**(45 mg)和 **4**(40 mg)。Fr.4 部分经过硅胶柱层柱(200~300 目,CHCl₃:CH₃OH)和重结晶手段,得到化合物 **8**(70 mg)和 **11**(150 mg);

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色针晶,Lieberman-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR(600 MHz,CDCl₃) δ:5.18(1H,t,J=3.6 Hz,H-12),4.49(1H,t,J=8.4 Hz,H-3),3.55(1H,d,J=10.8 Hz,H_a-28),3.21(1H,d,J=10.8 Hz,H_b-28),2.81(1H,dd,J=13.6,4.0 Hz,H-18),2.04(3H,s,-COCH₃),1.25,1.15,0.95,0.94,0.88,0.87,0.86(各 3H,s,H₃-23,24,25,26,27,29,30);¹³C-NMR(150 MHz,CDCl₃) δ:15.7(C-25),16.8(C-24),16.9(C-26),18.4(C-6),21.4(C-

2'),22.1(C-16),23.6(C-11),23.6(C-2),23.7(C-30),25.6(C-15),26.0(C-27),28.1(C-23),31.1(C-20),31.2(C-22),32.6(C-7),33.3(C-29),34.2(C-21),36.9(C-17),37.1(C-10),37.8(C-4),38.4(C-1),39.9(C-8),41.8(C-14),42.5(C-18),46.5(C-19),47.6(C-9),55.4(C-5),69.8(C-28),81.0(C-3),122.4(C-12),144.3(C-13),171.1(C=O)。以上数据与文献报道基本一致(Öksüz *et al.*,1997),故鉴定化合物 **1** 为 3-乙酰高根二醇(3-acetoxy-erythrodiol)。

化合物 **2** 白色针晶,Lieberman-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR(600 MHz,CDCl₃) δ:5.26(1H,t,J=3.6 Hz,H-12),4.48(1H,t,J=9.6 Hz,H-3),2.81(1H,dd,J=13.6,4.0 Hz,H-18),2.04(3H,s,-COCH₃),1.12(3H,s,H₃-27),0.93(3H,s,H₃-25),0.92(3H,s,H₃-30),0.90(3H,s,H₃-29),0.86(3H,s,H₃-24),0.84(3H,s,H₃-23),0.74(3H,s,H₃-26);¹³C-NMR(150 MHz,CDCl₃) δ:15.6(C-25),16.9(C-24),17.4(C-26),18.4(C-6),21.5(C-2'),23.2(C-11),23.6(C-16),23.8(C-2),23.8(C-30),26.1(C-27),27.9(C-15),28.3(C-23),30.8(C-20),32.6(C-22),32.7(C-7),33.2(C-29),33.9(C-21),37.1(C-10),37.8(C-4),38.2(C-1),39.4(C-8),41.0(C-18),41.7(C-14),46.0(C-19),46.7(C-17),47.7(C-9),55.4(C-5),81.1(C-3),122.7(C-12),143.7(C-13),171.2(C=O),184.0(C-28)。以上数据与文献报道基本一致(李路军等,2013),故鉴定化合物 **2** 为 3-乙酰齐墩果酸(3-acetoxy-oleanic acid)。

化合物 **3** 白色粉末。¹H-NMR(600 Hz,C₅D₅N) δ:5.63(1H,brt,H-12),3.36(1H,dd,J=12.0,4.8 Hz,H-21),3.06(1H,s,H-18),1.77,1.72,1.46,1.17,1.14(15H,s,H₃-23,25,26,27,29),1.12(3H,d,J=7.2 Hz,H₃-30);¹³C-NMR(150 Hz,C₅D₅N) δ:13.8(C-25),16.7(C-30),17.1(C-26),20.9(C-6),24.2(C-11),24.4(C-23),24.6(C-27),26.4(C-16),27.0(C-21),27.0(C-29),29.0(C-15),29.2(C-2),33.8(C-7),37.8(C-10),38.4(C-22),39.6(C-1),40.2(C-8),42.2(C-14),42.3(C-20),47.1(C-9),48.3(C-17),49.2(C-4),54.6(C-18),56.9(C-5),72.6(C-19),78.2(C-3),128.0(C-12),139.8(C-13),180.6(C-24),180.8(C-28)。以上数据与文献(冯锋等,2008)报道 illexgenin A 的数据基本一致,故鉴定化

合物 **3** 为 *ilexgenin A*。

化合物 **4** 白色粉末, mp. 240~241 °C。¹H-NMR(600 Hz, C₅D₅N) δ: 4.84(1H, m, H-3), 4.14(1H, m, H-6), 2.16(1H, dd, *J* = 3.6 Hz, H-8), 1.64(3H, s, H₃-19), 1.36(1H, m, H-20), 0.97(3H, d, *J* = 6.6 Hz, H₃-21), 0.84(3H, m, H₃-27), 0.83(3H, d, *J* = 6.6 Hz, H₃-26), 0.73(3H, s, H₃-18); ¹³C-NMR(150 Hz, C₅D₅N) δ: 12.1(C-29), 12.3(C-18), 17.1(C-19), 18.9(C-21), 19.1(C-26), 19.8(C-27), 21.7(C-28), 23.3(C-23), 24.5(C-15), 26.4(C-11), 28.5(C-16), 29.4(C-25), 31.1(C-8), 32.4(C-2), 33.2(C-1), 34.1(C-22), 35.6(C-7), 36.4(C-20), 39.0(C-10), 40.6(C-12), 42.9(C-4), 42.9(C-13), 45.8(C-24), 46.0(C-9), 56.5(C-14), 56.6(C-17), 67.3(C-3), 75.8(C-5), 76.2(C-6)。以上数据与文献(席鹏洲等, 2001)报道(24S)-24-ethylcholesta-3β, 5α, 6β-triol 的数据基本一致, 故将化合物 **3** 鉴定为(24S)-24-ethylcholesta-3β, 5α, 6β-triol。

化合物 **5** 浅黄色油状物。易溶于甲醇等溶剂。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ: 7.72(2H, dd, *J* = 6.0, 3.0 Hz, H-4 和 H-5), 7.52(2H, dd, *J* = 6.0, 3.0 Hz, H-3 和 H-6), 4.30(4H, d, *J* = 6.6 Hz, H₂-8 和 H₂-8'), 1.72(4H, m, H₂-9 和 H₂-9'), 1.44(4H, m, H₂-10 和 H₂-10'), 0.96(6H, d, *J* = 7.2 Hz, H₃-11 和 H₃-11'); ¹³C-NMR(150MHz, CDCl₃) δ: 13.8(C-11, 11'), 19.3(C-10, 10'), 30.7(C-9, 9'), 65.7(C-8, 8'), 129.0(C-3, 6), 131.0(C-4, 5), 132.5(C-1, 2), 167.8(C-7, 7')。上述数据与文献(路新华等, 2004)一致, 故推断化合物 **5** 为邻苯二甲酸二丁酯(*dibutyl phthalate*)。

化合物 **6** 浅黄色油状物。易溶于甲醇等溶剂。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ: 7.72(2H, dd, *J* = 6.0, 3.0 Hz, H-4 和 H-5), 7.52(2H, dd, *J* = 6.0, 3.0 Hz, H-3 和 H-6), 4.08(4H, d, *J* = 6.6 Hz, H₂-8 和 H₂-8'), 2.05(2H, m, H-9 和 H-9'), 0.98(12H, d, *J* = 6.6 Hz, H₃-10, H₃-10', H₃-11 和 H₃-11'); ¹³C-NMR(150MHz, CDCl₃) δ: 19.3(C-10, 10', 11 和 11'), 29.0(C-3, 6), 71.9(C-8, 8'), 127.8(C-9, 9'), 131.0(C-4, 5), 132.5(C-1, 2), 167.8(C-7, 7')。上述数据与文献(史大永等, 2005)一致, 故推断化合物 **6** 为邻苯二甲酸二异丁酯(*diisobutyl phthalate*)。

化合物 **7** 浅黄色油状物。易溶于甲醇等溶剂。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ: 7.72(2H, dd, *J*

= 6.0, 3.0 Hz, H-4 和 H-5), 7.52(2H, dd, *J* = 6.0, 3.0 Hz, H-3 和 H-6), 4.30(2H, d, *J* = 6.6 Hz, H₂-8'), 4.08(2H, d, *J* = 6.6 Hz, H₂-8), 2.05(1H, m, H-9), 1.72(2H, m, H₂-9'), 1.44(2H, m, H₂-10'), 0.98(6H, d, *J* = 6.6 Hz, H₃-10 和 H₃-11), 0.96(3H, t, *J* = 7.2 Hz, H₃-11'); ¹³C-NMR(150 MHz, CDCl₃) δ: 13.8(C-11'), 19.3(C-10, 11), 27.8(C-9), 30.7(C-9'), 65.7(C-8'), 71.9(C-8), 129.0(C-3, 6), 131.0(C-4, 5), 132.5(C-1, 2), 167.8(C-7, 7')。以上理化性质及波谱数据与文献(余振喜等, 2007)报道基本一致, 故确定化合物 **7** 为邻苯二甲酸正丁异丁酯(*phthalic acid butyl isobutyl ester*)。

化合物 **8** 白色粉末。¹H-NMR(600 Hz, C₅D₅N) δ: 0.86(6H, t, *J* = 7.2 Hz, 2×CH₃), 1.23~1.35(54H, m), 4.57(1H, dd, *J* = 9.6, 3.6 Hz, H-2'), 4.94(1H, m, H-1''), 4.00(1H, m, H-2''), 4.18(1H, m, H-3''), 4.28(1H, m, H-4''), 3.85(1H, m, H-5''), 4.33(1H, dd, *J* = 12.0, 5.4 Hz, H_a-6''), 4.47(1H, dd, *J* = 9.6, 2.4 Hz, H_b-6''), 4.51(1H, dd, *J* = 5.4, 4.2 Hz, H_a-1), 4.70(1H, dd, *J* = 10.8, 6.6 Hz, H_b-1), 5.26(1H, m, H-2), 4.28(1H, m, H-3), 4.18(1H, m, H-4), 5.49(1H, m, H-8), 5.52(1H, m, H-9), 8.54(1H, d, *J* = 9.0 Hz, N-H); ¹³C-NMR(150 Hz, C₅D₅N) δ: 14.1(Me), 22.8, 25.7, 26.5, 29.4, 29.5, 29.7, 29.7, 29.9, 32.0, 32.8, 33.2, 33.7, 35.4(all CH₂), 51.6(C-2), 62.5(C-6''), 70.3(C-1), 71.3(C-4''), 72.3(C-4), 72.3(C-2'), 75.0(C-2''), 75.8(C-3), 78.3(C-3''), 78.4(C-5''), 105.4(C-1''), 130.5(C-9), 130.7(C-8), 175.5(C-1')。以上数据与文献(Kang *et al.*, 1999)报道的 *Aralia cerebroside* 基本一致, 故确定化合物 **8** 为 *Aralia cerebroside*。

化合物 **9** 白色针状结晶, mp 277~278 °C。Liebermann-Buehard 反应呈阳性, 薄层色谱的 R_f 值及显色行为与熊果酸对照品一致, 因此鉴定化合物 **9** 为熊果酸(*ursolic acid*)。

化合物 **10** 无色片状结晶, mp 141~142 °C。溶于石油醚、氯仿、乙酸乙酯。Liebermann-Buehard 反应呈阳性, 薄层色谱的 R_f 值及显色行为与β-谷甾醇对照品一致, 因此鉴定化合物 **10** 为β-谷甾醇(*β-sitosterol*)。

化合物 **11** 白色粉末, mp 280~281 °C, 易溶于吡啶、二甲基亚砜, 微溶于氯仿、甲醇等, Liebermann-(下转第 255 页 Continue on page 255)