

海滨大戟化学成分研究

赵 煥^{1,2}, 段瑞军^{2,3}, 于 森^{2,3}, 曾 军^{2,3}, 袁靖喆^{2,3},
戴好富^{2,3}, 梅文莉^{2,3}, 孙 磊¹, 许凤清¹, 黄圣卓^{2,3}

(1. 安徽中医药大学药学院, 安徽 合肥 230012; 2. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所
海南省黎药资源天然产物研究与利用重点实验室, 海南 海口 571101;
3. 海南热带农业资源研究院, 海南 海口 571101)

[摘要]目的 研究海滨大戟 *Euphorbia atoto* Forst. 地上部分的化学成分组成。方法 采用硅胶柱色谱、Rp-18 反相柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及重结晶方法进行分离纯化, 并根据理化性质及核磁共振波谱和质谱数据鉴定化合物结构。结果 从海滨大戟地上部分 95% 乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 mayolene-16(1)、(+)-(R)-脱-O-甲基拉西奥地丁(2)、熊果烷(3)、 α -香树脂醇(4)、伪蒲公英甾醇(5)、(3 β , 24R)-大戟烷-7, 25-二烯-3, 24-二醇(6)、29-nor-21- α -H-hopane-3, 22-dione(7)、Hollongdione(8)、5 α -豆甾醇-3, 6-二酮(9)、22E, 24R-麦角甾醇-7, 22-二烯-3 β , 5 α , 6 β -三醇(10)、菜油甾醇(11)、豆甾醇(12)、 β -谷甾醇(13)、芹菜素(14)。结论 首次从海滨大戟中分离得到 14 个单体化合物, 其中化合物 mayolene-16(1) 为新的天然产物。

[关键词]海滨大戟; 化学成分; 分离纯化; 结构鉴定

[中图分类号]R284.1 **[DOI]**10.3969/j.issn.2095-7246.2021.06.020

海滨大戟 *Euphorbia atoto* Forst. 为大戟科 (Euphorbiaceae) 大戟属 *Euphorbia* Linn. 多年生草本植物, 别名林氏大戟、滨大戟等, 主产于广东(南部沿海)、海南和台湾等地^[1]。农业农村部“南锋专项”考察团队调查发现, 海滨大戟为西沙群岛特色植物, 并且是永乐群岛和宣德群岛的主要海岸带优势植物^[2-3]。大戟属植物化学成分结构类型多样, 富含三萜、二萜等成分, 且该属中有三萜及甾醇类化合物具有多种生物活性^[4]。民间有人将海滨大戟作为抗炎、抗菌药物使用, 可治疗痢疾、泄泻、白喉等症^[5]。本研究以海滨大戟为研究对象, 综合利用各种色谱技术对海滨大戟乙醇提取物中乙酸乙酯萃取部位化学成分分离和鉴定进行了相关研究工作, 现报道如下。

1 仪器与材料

1.1 仪器 Bruker AV-500 型超导核磁仪; 德国 Bruker 公司; 质谱仪: Bruker amazon SL 公司; CA-1111 冷却水循环装置; 上海爱朗仪器有限公司; BSA-100A 自动部分收集器; 上海青浦沪西仪器厂; 旋转蒸发器: 德国 Heidolph Laborota; METTLER

TOLEDO ME204 精密和分析天平(万分之一); 梅特勒-托力多仪器(上海)公司; 色谱硅胶板 G, 柱色谱硅胶(200~300 目); 青岛海洋化工厂; Rp-18 (20~45 μ m); 日本富士硅化学株式会社; Sephadex LH-20; GE Healthcare 公司。

1.2 材料 海滨大戟样品(10.0 kg), 采集于海南省三沙市宣德群岛赵述岛, 经鉴定为大戟科大戟属多年生草本海滨大戟 *Euphorbia atoto* Forst.。凭证标本(编号 HUANG20200055)存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。

2 提取与分离

取新鲜海滨大戟地上部分 10 kg, 晒干、粉碎, 用 95% 乙醇回流, 提取 3 次, 每次 3 h, 合并提取液, 减压浓缩回收溶剂, 得乙醇浸膏。浸膏加适量水混悬, 用乙酸乙酯萃取 3 次, 得乙酸乙酯萃取物 347 g。取乙酸乙酯部分 347 g, 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(30:1 $\rightarrow$ 0:1)梯度洗脱, 得 12 个流分 Fr. 1—Fr. 12。Fr. 3(37.0 g)经 Rp-18 反相柱色谱梯度洗脱得 4 个流分 Fr. 3. 1—Fr. 3. 4。Fr. 3. 1(2.3 g)流经 Sephadex LH-20(甲醇)洗脱得 10 个流分 Fr. 3. 1. 1—3. 1. 10。过凝胶过程中有结晶析出, 洗出结晶, 经硅胶柱色谱石油醚-乙酸乙酯(9:1 $\rightarrow$ 4:1)洗脱纯化后得化合物 12(6.8 mg)和 13(6.4 mg)。Fr. 3. 1. 3(51.3 mg)经硅胶柱色谱石油醚-丙酮(15:1)洗脱得化合物 2(3.4 mg)。Fr. 3. 1. 5(70.0 mg)经硅胶柱色谱石油醚-丙

基金项目:农业农村部财政专项(NFZX2021); 海南省重点研发计划项目(ZDYF2019029); 财政部和农业农村部国家现代农业技术体系资助(CARS-21)

作者简介:赵煥(1995-), 女, 硕士研究生

通信作者:黄圣卓(1984-), 男, 副研究员, huangshengzhuo@itbb.org.cn

酮(9:1)洗脱得化合物8(1.8 mg)。Fr. 3. 3(383. 4 mg)经反复硅胶柱色谱石油醚-丙酮(40:1)洗脱,再经 Sephadex LH-20(甲醇)分离纯化得化合物7(2. 6 mg)和9(3. 5 mg)。Fr. 4(42. 0 g)经 Rp-18反相柱色谱梯度洗脱得7个流分 Fr. 4. 1—4. 7。Fr. 4. 2(6. 7 g)经反复硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(100:1)、石油醚-丙酮(30:1)、石油醚-丙酮(15:1)洗脱,再经 Sephadex LH-20(甲醇)分离纯化得化合物1(2. 1 mg)、3(1. 3 mg)和11(1. 0 mg)。

Fr. 5(29. 0 g)经 Rp-18反相柱色谱梯度洗脱得3个流分 Fr. 5. 1—5. 3。Fr. 5. 1(6. 7 g)经反复硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(30:1)、石油醚-丙酮(50:1)、石油醚-丙酮(20:1)洗脱,再经 Sephadex LH-20(甲醇)分离纯化得化合物4(2. 9 mg)和5(3. 7 mg)。

Fr. 6(5. 8 g)经 Rp-18反相柱色谱梯度洗脱得5个流分 Fr. 6. 1—6. 5。Fr. 6. 2(1. 3 g)经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(10:1)洗脱,再经 Sephadex LH-20(甲醇),重结晶得到化合物6(2. 9 mg)。

Fr. 8(3. 1 g)经 Rp-18反相柱色谱梯度洗脱得6个流分 Fr. 8. 1—8. 6。Fr. 8. 3(40. 3 mg)经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(10:1)洗脱得化合物10(2. 8 mg)和14(1. 6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1:白色固体。ESI-MS m/z : 533 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{34}H_{60}O_4$ 。 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5. 31-5. 45(6H, m), 3. 69(1H, s), 1. 20-3. 00(46H, m), 1. 00(3H, d, $J=7. 5$ Hz), 0. 90(3H, d, $J=6. 2$ Hz); ^{13}C -NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 180. 2(s, C-1), 132. 1(d, C-9), 128. 4(d, C-10), 51. 6(d, C-11), 127. 9(d, C-13), 127. 3(d, C-15), 14. 3(q, C-18), 173. 9(s, C-1'), 20. 7-34. 3(23C, t, C-28, 14, 17, 2'-15'), 130. 4(d, C-11'), 128. 4(d, C-15'), 14. 4(q, C-18')。以上数据与文献[6]报道一致,故鉴定化合物 1 为 mayolene-16。检索相关文献发现,目前都是通过一定的合成方法得到该化合物,本次为首次从海滨大戟植物中分离得到,故化合物 1 为新的天然产物。

化合物 2:无色针晶。ESI-MS m/z : 279 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{16}H_{22}O_4$ 。 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6. 29(1H, d, $J=2. 6$ Hz, H-3), 6. 24(1H, d, $J=2. 6$ Hz, H-5), 5. 16(1H, m, H-8'), 3. 27(1H, t, $J=12. 0$ Hz, H-1'a), 2. 49(1H, dt, $J=5. 8, 12. 0$ Hz, H-1'b), 1. 38(3H, d, $J=6. 3$ Hz, H-9'); ^{13}C -NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 105. 7(s, C-1), 165. 6(s, C-2), 101. 5(d, C-3), 160. 2(s, C-4), 110. 8(d, C-5),

149. 6(s, C-6), 172. 0(s, C-7), 33. 7(t, C-1'), 30. 8(t, C-2'), 27. 4(t, C-3'), 21. 3(t, C-4'), 24. 3(t, C-5'), 24. 8(t, C-6'), 31. 2(t, C-7'), 75. 2(d, C-8'), 20. 3(q, C-9')。以上数据与文献[7]报道一致,故鉴定化合物 2 为(+)-(R)-脱-O-甲基拉西奥地丁。

化合物 3:白色针晶。ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{30}H_{50}O$ 。 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ : 1. 19(3H, s, H-2), 3. 21(1H, dd, $J=9. 1, 3. 6$ Hz, H-3), 5. 56(1H, t, $J=3. 5$ Hz, H-12), 1. 15(3H, s), 1. 12(3H, s), 0. 99(3H, s), 0. 88(3H, d, $J=6. 3$ Hz), 0. 91(3H, s), 0. 83(3H, s), 0. 82(3H, d, $J=6. 8$ Hz); ^{13}C -NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 38. 9(t, C-1), 27. 2(t, C-2), 78. 7(d, C-3), 38. 9(s, C-4), 54. 8(d, C-5), 18. 4(t, C-6), 33. 2(t, C-7), 39. 1(d, C-8), 47. 5(d, C-9), 38. 9(s, C-10), 22. 6(t, C-11), 130. 3(d, C-12), 140. 3(s, C-13), 43. 5(s, C-14), 29. 0(t, C-15), 26. 3(t, C-16), 33. 8(s, C-17), 58. 9(d, C-18), 39. 0(d, C-19), 38. 9(d, C-20), 31. 8(t, C-21), 40. 9(t, C-22), 28. 9(q, C-23), 15. 5(q, C-24), 14. 0(q, C-25), 16. 4(q, C-26), 23. 3(q, C-27), 28. 0(q, C-28), 17. 4(q, C-29), 23. 5(q, C-30)。以上数据与文献[8-9]报道一致,故鉴定化合物 3 为熊果烷。

化合物 4:白色针晶。EI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{30}H_{50}O$ 。 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ : 3. 23(1H, m, H-3), 5. 72(1H, m, H-12), 1. 16(3H, s, H-23), 0. 78(3H, s, H-24), 0. 87(3H, s, H-25), 0. 86(3H, s, H-26), 1. 16(3H, s, H-27), 0. 99(3H, s, H-28), 1. 27(6H, s, H-29, 30); ^{13}C -NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 39. 2(t, C-1), 27. 0(t, C-2), 78. 0(d, C-3), 38. 0(s, C-4), 55. 1(d, C-5), 18. 3(t, C-6), 32. 6(t, C-7), 40. 0(s, C-8), 47. 4(d, C-9), 37. 3(s, C-10), 25. 1(t, C-11), 125. 5(d, C-12), 142. 1(s, C-13), 41. 9(s, C-14), 25. 8(t, C-15), 26. 6(t, C-16), 32. 3(s, C-17), 45. 3(d, C-18), 44. 2(d, C-19), 31. 7(d, C-20), 35. 7(t, C-21), 38. 0(t, C-22), 25. 7(q, C-23), 15. 5(q, C-24), 15. 6(q, C-25), 16. 6(q, C-26), 26. 1(q, C-27), 27. 7(q, C-28), 33. 2(q, C-29), 25. 0(q, C-30)。以上数据与文献[10]报道基本一致,故鉴定化合物 4 为 α -香树脂醇。

化合物 5:白色固体。EI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{30}H_{50}O$ 。 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ : 3. 25(1H, m, H-3), 5. 25(1H, d, $J=7. 8$ Hz, H-21), 0. 96(3H, s, H-23), 0. 86(3H, s, H-24), 0. 83(3H, s, H-25), 1. 10(3H, s, H-26), 0. 90(3H, s, H-27), 1. 72(3H, s, H-28), 0. 80(3H, d, $J=6. 0$

Hz, H-29), 0.80 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 39.1 (t, C-1), 27.4 (t, C-2), 79.1 (d, C-3), 38.9 (s, C-4), 55.2 (d, C-5), 18.2 (t, C-6), 34.1 (t, C-7), 40.8 (s, C-8), 50.7 (d, C-9), 37.3 (s, C-10), 21.7 (t, C-11), 27.7 (t, C-12), 39.1 (d, C-13), 42.6 (s, C-14), 27.4 (t, C-15), 36.8 (t, C-16), 34.1 (s, C-17), 49.1 (d, C-18), 36.2 (d, C-19), 140.0 (s, C-20), 117.9 (d, C-21), 42.5 (t, C-22), 28.0 (q, C-23), 15.5 (q, C-24), 16.6 (q, C-25), 16.1 (q, C-26), 14.8 (q, C-27), 17.7 (q, C-28), 22.8 (q, C-29), 21.6 (q, C-30)。以上数据与文献[11]报道基本一致,故鉴定化合物5为伪蒲公英甾醇。

化合物6:白色针晶。ESI-MS m/z : 443 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.08 (1H, dd, $J=11.4, 4.0$ Hz, H-3), 5.15 (1H, m, H-7), 0.77 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-21), 3.90 (1H, t, $J=6.2$ Hz, H-24), 4.83, 4.73 (1H each, s, H-26), 0.86 (9H, s, H-18, H-19, H-28), 0.76, 0.71, 0.64 (3H each, s); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.3 (t, C-1), 27.8 (t, C-2), 79.4 (d, C-3), 39.1 (s, C-4), 50.8 (d, C-5), 24.1 (t, C-6), 118.0 (d, C-7), 146.0 (s, C-8), 49.1 (d, C-9), 35.1 (s, C-10), 18.3 (t, C-11), 33.9 (t, C-12), 43.7 (s, C-13), 51.3 (s, C-14), 34.1 (t, C-15), 28.3 (t, C-16), 53.00 (d, C-17), 22.1 (q, C-18), 13.3 (q, C-19), 36.2 (d, C-20), 18.6 (t, C-21), 31.0 (t, C-22), 31.9 (t, C-23), 75.5 (d, C-24), 147.9 (s, C-25), 111.1 (t, C-26), 17.8 (q, C-27), 27.8 (q, C-28), 14.9 (q, C-29), 27.4 (q, C-30)。以上数据与文献[12]报道一致,故鉴定化合物6为(3 β ,24R)-大戟烷-7,25-二烯-3,24-二醇。

化合物7:白色针晶。ESI-MS m/z : 427 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 2.03 (1H, m, H-1), 2.40 (2H, m, H-2), 1.87 (1H, m, H-9), 1.84 (1H, t, $J=11.5$ Hz, H-13), 2.58 (1H, td, $J=11.2, 6.0$ Hz, H-17), 2.15 (3H, s, H-29), 2.18, 1.09, 1.07, 1.04, 1.00, 0.94, 0.80 (3H each, s); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 39.9 (t, C-1), 34.2 (t, C-2), 218.3 (s, C-3), 47.4 (s, C-4), 54.9 (d, C-5), 19.8 (t, C-6), 33.6 (t, C-7), 40.8 (s, C-8), 49.7 (d, C-9), 37.0 (s, C-10), 21.5 (t, C-11), 27.3 (t, C-12), 49.6 (d, C-13), 42.9 (s, C-14), 35.0 (t, C-15), 27.8 (t, C-16), 52.7 (d, C-17), 43.2 (s, C-18), 39.7 (t, C-19), 27.4 (t, C-20), 37.3 (d, C-21), 213.0 (s, C-22), 26.9 (q, C-23), 21.2 (q, C-24), 15.8 (q, C-25), 16.1 (q, C-26), 18.1 (q, C-

27), 14.5 (q, C-28), 29.4 (q, C-30)。以上数据与文献[13]报道一致,故鉴定化合物7为29-nor-21- α -H-hopane-3,22-dione。

化合物8:白色针晶。ESI-MS m/z : 359 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.91, 0.97, 1.05, 1.06, 1.11 (3H each, s), 2.14 (3H, s, H-21); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 40.2 (t, C-1), 34.3 (t, C-2), 218.8 (s, C-3), 48.4 (s, C-4), 55.6 (d, C-5), 19.8 (t, C-6), 35.0 (t, C-7), 40.6 (d, C-8), 50.2 (d, C-9), 37.1 (s, C-10), 21.9 (t, C-11), 25.8 (t, C-12), 45.3 (d, C-13), 50.2 (s, C-14), 31.7 (t, C-15), 26.2 (t, C-16), 54.3 (d, C-17), 15.9 (q, C-18), 15.5 (q, C-19), 211.7 (s, C-20), 30.2 (t, C-21), 26.9 (q, C-28), 21.2 (q, C-29), 16.2 (q, C-30)。以上数据与文献[14]报道一致,故鉴定化合物8为hollongdione。

化合物9:白色针晶。ESI-MS m/z : 429 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.71 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-21), 0.84 (3H, d, $J=4.9$ Hz, H-26), 0.82 (3H, d, $J=1.4$ Hz, H-27), 0.98 (3H, H-29); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.6 (t, C-1), 37.2 (t, C-2), 209.4 (s, C-3), 38.3 (t, C-4), 57.7 (d, C-5), 211.5 (s, C-6), 46.8 (t, C-7), 38.2 (d, C-8), 53.7 (d, C-9), 41.5 (s, C-10), 21.9 (t, C-11), 39.6 (t, C-12), 43.2 (s, C-13), 56.8 (d, C-14), 24.2 (t, C-15), 28.2 (t, C-16), 56.2 (d, C-17), 12.2 (q, C-18), 12.8 (q, C-19), 36.2 (d, C-20), 18.9 (q, C-21), 34.0 (t, C-22), 26.2 (t, C-23), 45.9 (d, C-24), 29.3 (d, C-25), 19.2 (q, C-26), 20.0 (q, C-27), 23.2 (t, C-28), 12.2 (q, C-29)。以上数据与文献[15]报道一致,故鉴定化合物9为5 α -豆甾醇-3,6-二酮。

化合物10:白色针晶。ESI-MS m/z : 431 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.08 (1H, dd, $J=11.4, 4.0$ Hz, H-4), 0.77 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-21), 5.15 (1H, m, H-23), 3.90 (1H, t, $J=6.2$ Hz, H-24), 4.83, 4.73 (1H each, s, H-26), 0.86 (9H, s), 0.76, 0.71, 0.64 (3H each, s); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 33.1 (t, C-1), 31.7 (C-2), 67.9 (d, C-3), 39.3 (t, C-4), 76.1 (s, C-5), 73.8 (d, C-6), 117.7 (d, C-7), 144.2 (s, C-8), 43.6 (d, C-9), 37.3 (s, C-10), 22.2 (t, C-11), 39.6 (t, C-12), 43.9 (s, C-13), 54.9 (d, C-14), 22.8 (t, C-15), 28.1 (t, C-16), 56.1 (d, C-17), 14.3 (q, C-18),

17.7(q,C-19),40.5(d,C-20),21.2(q,C-21),135.5(d,C-22),132.3(d,C-23),43.0(d,C-24),33.2(d,C-25),19.8(q,C-26),20.0(q,C-27),19.0(q,C-28)。以上数据与文献[16]报道一致,故鉴定化合物10为22*E*,24*R*-麦角甾烷-7,22-二烯-3 β ,5 α ,6 β -三醇。

化合物11:白色针状晶体。ESI-MS m/z :401[M+H]⁺,分子式为C₂₈H₄₈O。¹H-NMR(500 MHz,CDCl₃) δ :3.51(1H,m,H-3),5.35(1H,t, J =6.5 Hz,H-6),1.00(3H,s,H-18),0.91(3H,d, J =7.0 Hz,H-19),1.47(3H,s,H-21),0.85(3H,d, J =6.5 Hz,H-26),0.87(3H,d, J =6.8 Hz,H-27),0.68(3H,s,H-28);¹³C-NMR(125 MHz,CDCl₃) δ :36.1(t,C-1),28.4(t,C-2),71.9(d,C-3),42.4(t,C-4),141.4(d,C-5),121.84(d,C-6),29.2(t,C-7),24.4(d,C-8),50.2(d,C-9),36.6(s,C-10),22.4(t,C-11),37.3(t,C-12),45.9(s,C-13),56.9(d,C-14),23.8(t,C-15),23.8(t,C-16),56.4(d,C-17),12.0(q,C-18),19.5(q,C-19),34.0(d,C-20),18.9(t,C-21),29.8(t,C-22),31.8(d,C-23),39.9(d,C-24),32.0(q,C-25),21.2(q,C-26),21.2(q,C-27),19.1(q,C-28)。以上数据与文献[17]报道基本一致,故鉴定化合物11为菜油甾醇。

化合物12:无色针晶。ESI-MS m/z :435[M+Na]⁺,分子式为C₂₉H₄₈O。¹H-NMR(500 MHz,CDCl₃) δ :3.51(1H,m,H-3),5.37(1H,dd, J =2.7,2.1 Hz,H-6),5.15(1H,dd, J =15.0,8.7 Hz,H-22),5.01(1H,dd, J =15.0,8.8 Hz,H-23);¹³C-NMR(125 MHz,CDCl₃) δ :37.4(t,C-1),31.8(t,C-2),71.9(d,C-3),42.4(t,C-4),140.9(s,C-5),121.8(d,C-6),32.0(t,C-7),32.1(d,C-8),50.3(d,C-9),37.4(s,C-10),21.4(t,C-11),39.8(t,C-12),42.4(s,C-13),57.0(d,C-14),25.6(t,C-15),28.4(t,C-16),56.1(d,C-17),12.4(q,C-18),19.1(q,C-19),40.6(d,C-20),21.2(q,C-21),138.5(d,C-22),129.4(d,C-23),51.4(d,C-24),29.1(d,C-25),19.9(t,C-26),19.9(q,C-27),24.5(q,C-28),12.2(q,C-29)。以上数据与文献[18]报道一致,故鉴定化合物12为豆甾醇。

化合物13:无色针晶。ESI-MS m/z :437[M+Na]⁺,分子式为C₂₉H₅₀O。¹H-NMR(500 MHz,CDCl₃) δ :3.53(1H,m,H-3),5.37(1H,dd, J =2.7,2.1 Hz,H-6);¹³C-NMR(125 MHz,CDCl₃) δ :37.4(t,C-1),31.8(t,C-2),71.9(d,C-3),42.4(t,C-4),140.9(s,C-5),121.9(d,C-6),32.0(t,C-7),32.1(d,C-8),50.3(d,C-9),37.4(s,C-10),21.2(t,C-

11),39.9(t,C-12),42.5(s,C-13),56.9(d,C-14),24.5(t,C-15),28.4(t,C-16),56.2(d,C-17),12.0(q,C-18),19.2(q,C-19),36.3(d,C-20),18.9(q,C-21),34.1(t,C-22),26.2(t,C-23),45.9(d,C-24),29.3(d,C-25),19.6(t,C-26),19.6(q,C-27),23.2(q,C-28),12.1(q,C-29)。以上数据与文献[19]报道一致,故鉴定化合物13为 β -谷甾醇。

化合物14:黄色粉末。ESI-MS m/z :269[M-H]⁻,分子式为C₁₅H₁₀O₅。¹H-NMR(500 MHz,acetone-d₆) δ :6.66(1H,s,H-3),6.26(1H,d, J =2.1 Hz,H-6),6.55(1H,d, J =2.1 Hz,H-8),7.03(2H,d, J =8.8 Hz,H-3',-5'),7.95(2H, J =8.8 Hz,H-2',-6');¹³C-NMR(125 MHz,acetone-d₆) δ :162.4(s,C-2),103.2(d,C-3),182.2(s,C-4),161.5(s,C-5),99.8(d,C-6),164.0(s,C-7),93.8(d,C-8),157.9(s,C-9),104.1(s,C-10),122.4(s,C-1'),128.4(d,C-2',-6'),115.9(d,C-3',-5'),161.5(s,C-4')。以上数据与文献[20]报道基本一致,故鉴定化合物14为芹菜素。

4 讨论

海滨大戟作为南海岛礁和海岸带优势植物,在民间常被用以入药^[3-5],目前尚未检索到其化学成分相关研究报道。本研究首次对海滨大戟地上部分的化学成分进行了研究,从海滨大戟的地上部分分离并鉴定出14个单体化合物,为海滨大戟的药效物质基础提供参考依据。

据文献[21]报道,化合物(+)-(R)-脱-O-甲基拉西奥地丁(2)具有抗菌活性,且对K-562细胞具有体外细胞毒活性。化合物22*E*,24*R*-麦角甾烷-7,22-二烯-3 β ,5 α ,6 β -三醇(10)在诱导MC3T3-E1细胞分化活性中起重要作用,且能抑制诱导MC3T3-E1细胞凋亡^[16]。化合物 α -香树脂醇(4)具有一定的皮肤刺激性^[10]。化合物芹菜素(14)具有抗肿瘤、抗炎、降血压、抗动脉硬化和血栓、抗焦虑、抗菌、抗病毒以及抗氧化作用^[22]。海滨大戟中的单体化合物生物活性丰富,为海滨大戟药用提供了一定的科学依据,也为海滨大戟的药理研究、产品开发等奠定了基础。

(致谢:化合物的波谱数据由中国热带农业科学院热带生物技术研究海南黎药资源天然产物研究与利用重点实验室测试中心测定)

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,1997:36.
- [2] 段瑞军,黄圣卓,王军,等. 永乐群岛维管植物资源调查与分析[J]. 热带作物学报,2020,41(8):1714-1722.
- [3] 王祝年,王清隆,戴好富,等. 南海岛礁野生植物图集

- [M]. 北京:中国农业出版社,2020,76-81.
- [4] 张旭东,钟惠民.大戟属植物化学成分及生理活性研究[J].广州化工,2012,40(14):110-112.
- [5] 段瑞军,刘姣,郭建春,等.海南滨海滩涂植物:第2册[M].昆明:云南人民出版社,2018:84-87.
- [6] WEIBEL D B, SHEVY L E, SCHROEDER F C, et al. Synthesis of mayolene-16 and mayolene-18: larval defensive lipids from the *European cabbage* butterfly [J]. The Journal of Organic Chemistry, 2002, 67(17): 5896-5900.
- [7] RUDIYANSYAH, GARSON M J. Secondary metabolites from the wood bark of *Duriozibethinus and Durio-kutejensis* [J]. Journal of Natural Products, 2006, 69: 1218-1221.
- [8] 张枚,陈曼,张涵庆,等.桑白皮的化学成分研究[J].天然产物研究与开发,2010,22(3):416-418.
- [9] ROMEO G, GIANNETTO P, AVERSA M C. Constituents of *Satureiacalamantha*. application of Eu(fod)₃ to the assignments of the methyl resonances of triterpenes related to 12-ursene [J]. Magnetic Resonance in Chemistry (Organic Magnetic Resonance), 1977, 9(1): 29-34.
- [10] SAEED M A, SABIR A W. Irritant potential of some constituents from the seeds of *Caesalpinia bonducella* (L.) Fleming [J]. Journal of Asian Natural Products Research, 2003, 5(1): 35-41.
- [11] JASSBI A R, FIRUZI O, MIRI R, et al. Cytotoxic activity and chemical constituents of *Anthemis mirheydari* [J]. Pharmaceutical Biology, 2016, 54(10): 2044-2049.
- [12] ZHONG H T, LI F, CHEN B, et al. Euphane triterpenes from the bark of *Broussonetia papyrifera* [J]. Helvetica Chimica Acta, 2011, 94: 2061-2065.
- [13] TRAN T M, NGUYEN T H A, VU D T, et al. Study on chemical constituents of *Salacia chinensis* L. collected in Vietnam [J]. Z Naturforsch, 2008, 63b, 1411-1414.
- [14] PHONGMAYKIN J, KUMAMOTO T, ISHIKAWA T, et al. A new sesquiterpene and other terpenoid constituents of *Chisocheton penduliflorus* [J]. Archives of Pharmacal Research, 2008, 31(1): 21-27.
- [15] 余竞光,申福臻,侯翠英,等.薄盖灵芝深层发酵菌丝体化学成分的研究:第II报[J].中草药,1981,12(7):7-11.
- [16] KEISHI H, FUYUKI S, NAGANORI N, et al. Stimulative effects of (22E, 24R)-ergosta-7, 22-diene-3 β , 5 α , 6 β -triol from fruiting bodies of *Tricholoma auratum*, on a mouse osteoblastic cell line, MC3T3-E1 [J]. Biological & Pharmaceutical Bulletin, 2002, 25(8): 1040-1044.
- [17] 李友宾,相宇,黄卫华,等.日本医蛭化学成分研究[J].海峡药学,2009,21(5):75-77.
- [18] 董雪云,文波,沈云亨.宽叶兔儿风的化学成分研究[J].中草药,2014,45(15):2148-2152.
- [19] KOVGANKO N V, KASHKAN Z N, BORISOV E V, et al. ¹³C NMR spectra of Δ^5 -sitosterol derivatives with oxidized rings A and B [J]. Chemistry of Natural Compounds, 1999, 35(6): 646-649.
- [20] 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.
- [21] 李元铭,郭志凯,王佩,等.海南海桑内生真菌 *Bionectria ochroleuca* HHS11023 次生代谢产物的研究[J].中国海洋药物,2016,170(2):5-10.
- [22] 孙斌,瞿伟菁,张晓玲.芹菜素的药理作用研究进展[J].中药材,2004,27(7):531-534.

(收稿日期:2021-09-07)

Chemical Components of *Euphorbia atoto*

ZHAO Huan^{1,2}, DUAN Rui-jun^{2,3}, YU Miao^{2,3}, ZENG Jun^{2,3}, YUAN Jing-zhe^{2,3}, DAI Hao-fu^{2,3}, MEI Wen-li^{2,3}, SUN Lei¹, XU Feng-qing¹, HUANG Sheng-zhuo^{2,3}

(1. School of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Anhui Hefei 230012, China; 2. Hainan Key Laboratory for Research and Development of Natural Products from Li Folk Medicine, Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Hainan Haikou 571101, China; 3. Hainan Institute of Tropical Agricultural Resources, Hainan Haikou 571101, China)

[Abstract] **Objective** To investigate the chemical components of the aerial part of *Euphorbia atoto*. **Methods** Isolation and purification were performed by silica gel column chromatography, Rp-18 reversed-phase column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography, and recrystallization, and the structure of compounds was identified by physicochemical properties, magnetic resonance spectroscopy, and mass spectrometry data. **Results** A total of 14 compounds were obtained from the 95% ethanol extraction of the aerial part of *E. atoto* and were identified as mayolene-16 (1), (+)-(R)-de-O-methyl-lasiiodiplodin (2), ursane (3), α -amyrin (4), pseudotaraxasterol (5), (3 β , 24R)-eupha-7, 25-diene-3, 24-diol (6), 29-nor-21- α -H-hopane-3, 22-dione (7), hollongdione (8), 5 α -stigmastan-3, 6-dione (9), 22E, 24R-ergosta-7, 22-diene-3 β , 5 α , 6 β -triol (10), campesterol (11), stigmasterol (12), β -sitosterol (13), and apigenin (14), respectively. **Conclusion** A total of 14 monomeric compounds are isolated from *E. atoto* for the first time, among which mayolene-16 (1) is a new natural product.

[Key words] *Euphorbia atoto*; chemical component; isolation and purification; structural identification