

· 化学成分 ·

滇黔野桐的化学成分研究

李干鹏¹, 杨丽娟¹, 赵静峰², 羊晓东², 李 良^{1,2*}

(1. 云南民族大学化学与生物技术学院, 云南 昆明 650031; 2. 云南大学化学科学与工程学院

教育部自然资源药物化学重点实验室, 云南 昆明 650091)

摘要:目的 研究大戟科野桐属植物滇黔野桐 *Mallotus millietii* 藤茎的化学成分。方法 采用硅胶柱、RP-18 及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法对滇黔野桐藤茎的化学成分进行分离, 通过理化性质和波谱方法鉴定结构。结果 从其乙醇提取物的正丁醇萃取部分分离鉴定了 10 个化合物, 分别是 3-methylbutyl-6-O- β -D-apiofuranosyl- β -D-glucopyranoside (I)、nudiflorine (II)、bergenin (III)、ascleposide E (IV)、ascleposide D (V)、icariside B₅ (VI)、corchoionoside C (VII)、cis-syringin (VIII)、3,4,5-trimethoxy-phenyl-1-O- β -D-glucopyranoside (IX) 和 6-methoxy-7-hydroxy-coumarin (X)。结论 化合物 I 为新化合物, 命名为滇黔野桐苷, 其他化合物均为首次从本植物中分离得到。

关键词: 大戟科; 滇黔野桐; 滇黔野桐苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)06-0804-03

Chemical constituents in cane of *Mallotus millietii*LI Gan-peng¹, YANG Li-juan¹, ZHAO Jing-feng², YANG Xiao-dong², LI Liang^{1,2}

(1. School of Chemistry and Biological Technology, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031, China; 2. Key

Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resource, Ministry of Education, School of Chemical Science

and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the cane of *Mallotus millietii*. **Methods** The constituents were isolated and purified by silica gel, RP-18, and Sephadex LH-20 column chromatographies. Their structures were identified by physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Ten compounds were isolated and identified as 3-methylbutyl-6-O- β -D-apiofuranosyl- β -D-glucopyranoside (I), nudiflorine (II), bergenin (III), ascleposide E (IV), ascleposide D (V), icariside B₅ (VI), corchoionoside C (VII), cis-syringin (VIII), 3,4,5-trimethoxy-phenyl-1-O- β -D-glucopyranoside (IX), and 6-methoxy-7-hydroxy-coumarin (X), respectively. **Conclusion** Compound I is a new one named as milliettioid. The others are isolated from the plant for the first time.

Key words: Euphorbiaceae; *Mallotus millietii* Lévl.; milliettioid

滇黔野桐 *Mallotus millietii* Lévl. 是大戟科野桐属植物, 又称为崖豆藤野桐, 产于云南、广西、贵州及湖南等地, 是一种生长在海拔 500~1 200 m 疏林下或灌丛中的攀援灌木^[1], 有关滇黔野桐的化学成分研究未见报道。

笔者对滇黔野桐藤茎的化学成分进行了研究, 从其乙醇提取物的正丁醇萃取部分分离鉴定了 10 个化合物。其中一个为新化合物, 鉴定为 3-甲基丁基-6-O- β -D-呋喃芹糖基- β -D-吡喃葡萄糖苷(3-

methylbutyl-6-O- β -D-apiofuranosyl- β -D-glucopyranoside, I), 命名为滇黔野桐苷(milliettioid)。其余为已知化合物, 包括一个吡啶类生物碱(nudiflorine, II); 一个苯骈吡喃酮苷(bergenin, III); 4 个紫罗酮类单萜苷[ascleposide E (IV)、ascleposide D (V)、icariside B₅ (VI)、corchoionoside C (VII)]; 2 个酚苷[cis-syringin (VIII)、3,4,5-trimethoxy-phenyl-1-O- β -D-glucopyranoside (IX)] 和一个香豆素(6-methoxy-7-hydroxy-coumarin, X)。

收稿日期: 2006-11-10

作者简介: 李干鹏(1972—), 男, 湖南嘉禾人, 博士, 副教授, 主要从事天然药物化学的研究工作。

Tel: (0871)5134845 E-mail: ganpeng_li@sina.com

* 通讯作者 李 良 Tel: (0871)5033644-8899 E-mail: liliang5758@sina.com

1 材料与仪器

植物样品藤茎于2001年8月采自云南省文山地区文山县;经云南大学生物系胡志浩教授鉴定为滇黔野桐 *M. millietii* Lévl. 的藤茎。

熔点用 XT-4 显微熔点测定仪测定(温度计未校正);红外光谱用 Nicolet AVATAR-360 红外光谱仪测定;MS 谱用 VG Autospec-3000 型质谱仪测定;NMR 谱用 Bruker DRX-500 型和 Bruker AV-300 型超导核磁共振仪测定,CD₃OD、DMSO-d₆ 或 C₅D₅N 作溶剂,TMS 为内标;薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶(200~300 目)均为青岛海洋化工厂产品;RP-18 和葡聚糖凝胶 LH-20 购自 Merck 公司。

2 提取和分离

风干的滇黔野桐藤茎 5.5 kg 粉碎后用 95% 乙醇 25 L 回流提取,共 4 次,每次 4 h,提取液滤过、合并、浓缩得棕色浸膏,然后依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取。正丁醇萃取部分 73 g 用硅胶柱色谱,依次用 50:1~2:1 的氯仿-甲醇梯度洗脱,共得到 4 个流份 A₁~A₄。A₄ 流份经 RP-18 和葡聚糖凝胶 LH-20 柱色谱分离得无色油状物 I (25 mg)、Ⅶ和Ⅸ,其余 7 个化合物从流份 A₁~A₃ 得到。

3 结构鉴定

3.1 新化合物的结构鉴定:化合物 I 为无色油状物, $[\alpha]_D^{25} - 74.2^\circ$ (c 0.9, MeOH);负离子 FAB-MS 谱中给出的基峰(m/z 381)为准分子离子峰,高分辨质谱 HRFAB-MS 实测值 $[M-H]^-$ 为 381.187 6 (计算值 $[M-H]^-$ 为 381.186 8),结合碳谱和 DEPT 谱确定分子式为 C₁₆H₃₀O₁₀,不饱和度为 2。¹H-NMR 谱中出现两个糖的端基质子信号 H-1''(δ 5.03, d, $J=2.2$ Hz)和 H-1'(δ 4.25, d, $J=7.8$ Hz)。与之对应,在¹³C-NMR 谱中也出现两个端基碳信号(δ 104.3 和 110.9),说明化合物 I 分子结构中有两个糖基。与文献数据^[2]对比后,发现两个糖基结合为 β-D-呋喃蔗糖基-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖基链。苷元部分只有 5 个碳原子,是一个由 2 个甲基、2 个亚甲基和一个次甲基构成的 3-甲基丁基。2 个糖之间的连接位置以及葡萄糖与苷元之间的连接都得到了 HMBC 谱的证实(图 1)。因而,化合物 I 的结构推定为 3-甲基丁基-6-O-β-D-呋喃蔗糖基-β-D-吡喃葡萄糖苷(3-methylbutyl-6-O-β-D-apiofuranosyl-β-D-glucopyranoside, I),命名为滇黔野桐苷(milliettiioside)。Negative FAB-MS m/z (%):381 $[M-H]^-$ (100); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 371, 2 930,

1 369, 1 050, 824, 770, 701; ¹H-NMR (CD₃OD, 300 MHz) δ: 5.03 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-1''), 4.25 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 3.92~4.02 (4H, m, H-1a, 6'a, 2'', 4'a), 3.90 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4''b), 3.61~3.66 (4H, m, H-1b, 6'b, 5''), 3.30~3.41 (3H, m, H-3', 4', 5'), 3.19 (1H, t, $J=7.9$ Hz, H-2'), 1.77 (1H, m, H-3), 1.55 (2H, m, H-2), 0.95 (6H, d, $J=6.6$ Hz, H-4, 5); ¹³C-NMR (CD₃OD, 75 MHz) δ 苷元部分: 69.3 (t, C-1), 39.6 (t, C-2), 26.0 (d, C-3), 23.1 (q, C-4), 23.0 (s, C-5); Glc 104.3 (d, C-1), 75.0 (d, C-2), 78.0 (d, C-3), 71.7 (d, C-4), 78.0 (d, C-5), 68.6 (t, C-6); Api 110.9 (d, C-1), 76.8 (d, C-2), 80.5 (s, C-3), 75.0 (t, C-4), 65.6 (t, C-5)。化学结构式和 HMBC 相关见图 1。

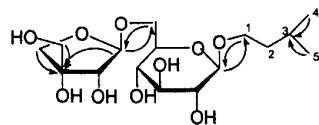


图 1 化合物 I 的 HMBC 相关

Fig. 1 HMBC Correlation of compound I

3.2 已知化合物的结构鉴定

化合物 II:无色针状晶体, mp 135~137 °C (甲醇), EI-MS m/z (%): 134 $[M]^+$ (100), 106 (75), 78 (9), 64 (18), 52 (11), 42 (40); ¹H-NMR (CD₃OD, 300 MHz) δ: 8.41 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2), 7.81 (1H, dd, $J=2.1, 7.7$ Hz, H-4), 6.50 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-5), 3.82 (3H, s, H-7); ¹³C-NMR (CD₃OD, 75 MHz) δ: 150.4 (t, C-2), 115.7 (s, C-3), 144.8 (d, C-4), 120.0 (d, C-5), 177.4 (s, C-6), 44.8 (q, C-7), 104.1 (s, C-8)。以上数据与文献报道^[3]一致,化合物 II 鉴定为 nudiflorine。

化合物 III:白色粉末, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道^[4]一致,化合物 III 鉴定为 bergenin。

化合物 IV:白色粉末, negative FAB-MS m/z (%): 387 $[M-H]^-$ (100)。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ: 4.94 (1H, d, $J=7.7$ Hz, anomeric H), 4.48 (2H, m, H-3, 6'a), 4.39 (1H, m, H-6'b), 4.26 (2H, m, H-3', 4'), 4.02 (1H, m, H-2'), 3.92 (1H, m, H-5'), 3.48 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-11a), 3.33 (1H, dd, $J=7.6, 2.0$ Hz, H-11b), 2.43 (2H, t, $J=7.7$ Hz, H-8), 2.18 (1H, dd, $J=7.0, 13.3$ Hz, H-4a), 2.06 (3H, s, H-10), 1.84 (1H, dd, $J=6.5, 13.3$ Hz, H-2a), 1.62~1.75 (3H, m, H-2b, 4b, 7a), 1.55 (1H, m, H-7b), 1.26 (1H, t, $J=6.3$ Hz, H-6), 1.22 (3H,

s, H-13), 0.80 (3H, s, H-12); ^{13}C -NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 125 MHz) δ 苷元部分: 43.0 (s, C-1), 38.3 (t, C-2), 73.3 (d, C-3), 38.9 (t, C-4), 83.2 (s, C-5), 54.0 (d, C-6), 18.9 (t, C-7), 42.8 (t, C-8), 207.4 (s, C-9), 29.7 (q, C-10), 77.0 (t, C-11), 21.4 (q, C-12), 25.7 (q, C-13); Glc 103.1 (d, C-1), 75.3 (d, C-2), 78.6 (d, C-3), 71.7 (d, C-4), 78.3 (d, C-5), 62.8 (t, C-6)。以上数据与文献报道^[5]一致, 化合物Ⅳ鉴定为 ascleposide E。

化合物Ⅴ: 白色粉末, MS、 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据与文献报道^[5]一致, 化合物Ⅴ鉴定为 ascleposide D。

化合物Ⅵ: 白色粉末, negative FAB-MS m/z (%): 387 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$ (100)。 ^1H -NMR (CD_3OD , 300 MHz) δ : 5.83 (1H, br s, H-4), 4.32 (1H, d, $J=7.8$ Hz, anomeric H), 1.99 (3H, br s, H-11), 1.28 (1H, d, $J=6.9$ Hz, H-10), 1.10 (3H, s, H-12), 1.02 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 75 MHz) δ 苷元部分: 43.1 (s, C-1), 51.1 (t, C-2), 201.0 (s, C-3), 126.7 (d, C-4), 171.7 (s, C-5), 79.4 (s, C-6), 34.7 (t, C-7), 33.0 (t, C-8), 78.3 (d, C-9), 22.1 (q, C-10), 24.0 (q, C-11), 24.4 (q, C-12), 22.0 (q, C-13); Glc 104.3 (d, C-1), 75.3 (d, C-2), 78.3 (d, C-3), 71.7 (d, C-4), 77.8 (d, C-5), 62.8 (t, C-6)。以上数据与文献报道^[6]一致, 化合物Ⅵ鉴定为 icariside B₅。

化合物Ⅶ: 白色粉末, negative FAB-MS m/z (%): 385 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$ (100)。 ^1H -NMR (CD_3OD , 300 MHz) δ : 5.98 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7), 5.87 (1H, br s, H-4), 5.73 (1H, dd, $J=15.6, 7.2$ Hz, H-8), 4.54 (1H, m, H-9), 4.27 (1H, d, $J=7.6$ Hz, anomeric H), 1.94 (3H, d, $J=1.2$ Hz, H-11), 1.28 (1H, d, $J=6.3$ Hz, H-10), 1.04 (3H, s, H-12), 1.02 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 75 MHz) δ 苷元部分: 42.4 (s, C-1), 50.8 (t, C-2), 201.3 (s, C-3), 127.1 (d, C-4), 167.1 (s, C-5), 80.0 (s, C-6), 133.8

(d, C-7), 133.7 (d, C-8), 74.7 (d, C-9), 22.2 (q, C-10), 19.6 (q, C-11), 23.5 (q, C-12), 24.7 (q, C-13); Glc 101.3 (d, C-1), 75.0 (d, C-2), 78.2 (d, C-3), 71.7 (d, C-4), 78.4 (d, C-5), 62.9 (t, C-6)。以上数据与文献报道^[7]一致, 化合物Ⅶ鉴定为 corchoionoside C。

化合物Ⅷ: 白色粉末, ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据与文献报道^[8]一致, 化合物Ⅷ鉴定为 *cis*-syringin。

化合物Ⅸ: 白色粉末, ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据与文献报道^[8]一致, 化合物Ⅸ鉴定为 3, 4, 5-trimethoxy-phenyl-1-*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物Ⅹ: 无色片状晶体, ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据与文献报道^[9]一致, 化合物Ⅹ鉴定为 6-methoxy-7-hydroxy-coumarin。

References:

- [1] Delectis Florae Reipularis Sinicae Agendae Academiae. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 44. Beijing: Science Press, 1996.
- [2] Kuima H, Otsuka H, Ide T, *et al.* Glycosides of megastigmane and of the simple alcohols from *Alangium premnifolium* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(3): 723-727.
- [3] Ganguly S N. Isolation of ricinidine from plant source [J]. *Phytochemistry*, 1970, 9: 1667-1668.
- [4] Sauo R, Nonaka G, Nishioka I. Gallic acid esters of bergenin and norbergenin from *Mallotus japonicus* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(1): 267-270.
- [5] Abe F, Yamauchi T. 5, 11-Epoxy megastigmanes from the leaves of *Asclepias fruticosa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(12): 1908-1911.
- [6] Miyase T, Ueno A, Takizawa N, *et al.* Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* MORR. var. *thunbergianum* (MIQ.) Nakai. Ⅲ [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(7): 2475-2484.
- [7] Yoshikawa M, Shimada H, Saka M, *et al.* Medicine food-stuffs. V. Moroheiya. (1): Absolute stereostructures of corchoionosides A, B, and C, histamine release inhibitors from the leaves of Vietnamese *Corchorus olitorius* L. (Tiliaceae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45(3): 464-469.
- [8] Dubeler A, Voltmer G, Gora V, *et al.* Phenols from *Fagus sylvatica* and their role in defence against *Cryptococcus fagisuga* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 51-57.
- [9] Yu D Q, Yang J S. *Manual of Analytical chemistry* (分析化学手册) [M]. Fascicle 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.

《中草药》杂志被确认为允许刊载处方药广告的第一批医药专业媒体

据国家药品监督管理局、国家工商行政管理局和国家新闻出版总署发布的通知,《中草药》杂志作为第一批医药专业媒体,允许发布“粉针剂、大输液类和已经正式发文明确必须凭医生处方才能销售、购买和使用的品种以及抗生素类的处方药”广告。

电话: (022) 27474913 23006821

传真: 23006821

联系人: 陈常青

滇黔野桐的化学成分研究

作者：[李干鹏](#), [杨丽娟](#), [赵静峰](#), [羊晓东](#), [李良](#), [LI Gan-peng](#), [YANG Li-juan](#), [ZHAO Jing-feng](#), [YANG Xiao-dong](#), [LI Liang](#)

作者单位：[李干鹏, 杨丽娟, LI Gan-peng, YANG Li-juan \(云南民族大学化学与生物技术学院, 云南, 昆明, 650031\)](#), [赵静峰, 羊晓东, ZHAO Jing-feng, YANG Xiao-dong \(云南大学化学科学与工程学院教育部自然资源药物化学重点实验室, 云南, 昆明, 650091\)](#), [李良, LI Liang \(云南民族大学化学与生物技术学院, 云南, 昆明, 650031; 云南大学化学科学与工程学院教育部自然资源药物化学重点实验室, 云南, 昆明, 650091\)](#)

刊名：[中草药](#) **ISTIC** **PKU**

英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)

年, 卷(期): 2007, 38 (6)

参考文献(9条)

1. [Delectis Florae Reipularis Sinicae Agendae Academiae 中国植物志](#) 1996

2. [Kuima H;Otsuka H;Ide T Glycosides of megastigmane and of the simple alcohols from Alangium premnifolium\[外文期刊\]](#) 1996 (03)

3. [Ganguly S N Isolation of ricinidine from plant source\[外文期刊\]](#) 1970

4. [Saou R;Nonaka G;Nishioka I Gallic acid esters of bergenin and norbergenin from Mallotus japonicus \[外文期刊\]](#) 1990 (01)

5. [Abe F;Yamauchi T 5, 11-Epoxymegastigmanes from the leaves of Asclepias fruticosa\[外文期刊\]](#) 2000 (12)

6. [Miyase T;Ueno A;Takizawa N Studies on the glycosides of Epimedium grandiflorum MORR. var. thunbergianum \(MIQ.\) Nakai. III](#) 1988 (07)

7. [Yoshikawa M;Shimada H;Saka M Medicine foodstuffs. V. Moroheiya. \(1\): Absolute stereostructures of corchoionosides A, B, and C, histamine release inhibitors from the leaves of Vietnamese Corchorus olitorius L. \(Tiliaceae\)](#) 1997 (03)

8. [Dubeler A;Voltmer G;Gora V Phenols from Fagus sylvatica and their role in defence against Cryptococcus fagisuga\[外文期刊\]](#) 1997 (01)

9. [Yu D Q;Yang J S 分析化学手册](#) 1999

本文读者也读过(10条)

1. [漆淑华. 郭建伟. 吴大刚. 罗晓东 叶轮木的化学成分研究\[期刊论文\]-天然产物研究与开发](#)2004, 16 (3)

2. [何素丽. 陈若芸 白树的化学成分研究\[期刊论文\]-中草药](#)2005, 36 (5)

3. [相芳. 王荣荣. 庄辉传. 相红 广东地构叶的化学成分和药理活性研究进展\[期刊论文\]-重庆医学](#)2009, 38 (24)

4. [柴兴云. 李飞飞. 任宏燕. 陆亚男. 徐正仁. 屠鹏飞 伊桐的化学成分研究\[期刊论文\]-中国中药杂志](#)2007, 32 (13)

5. [赵永华. 丁赢. 杨春清. 郭玉海. 解超杰 我国叶下珠属药用植物资源的开发利用\[期刊论文\]-生物学通报](#) 2000, 35 (12)

6. [王洪庆. 晏仁义. 刘超. 陈若芸. WANG Hong-qing. YAN Ren-yi. LIU Chao. CHEN Ruo-yun 白树有效成分研究\[期刊论文\]-天然产物研究与开发](#)2009, 21 (3)

7. [晏仁义. 陈若芸. YAN Ren-yi. CHEN Ruo-yun 白树的化学成分研究 II \[期刊论文\]-中国中药杂志](#)2007, 32 (16)

8. [郑科. 郎南军. 彭明俊. 赵琳. 张立新. 杨旭. ZHENG Ke. LANG Nan-jun. PENG Ming-jun. ZHAO Lin. ZHANG Li-xin. YANG Xu 麻疯树化学成分及利用研究进展\[期刊论文\]-西北林学院学报](#)2007, 22 (5)

9. [霍光华. 高荫榆. 陈才水 乌柏属植物化学成分研究综述\[期刊论文\]-江西林业科技](#)2002 (4)

10. [岑长春. 刘景龙. 张卫丽. 陈文婷. 陈光英. 韩长日. CEN Changchun. LIU Jinglong. ZHANG Weili. CHEN Wenting.](#)

CHEN Guangying, HAN Changri 三宝木属植物化学成分和药理活性研究进展[期刊论文]-海南师范大学学报（自然科学版） 2009, 22 (4)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200706002.aspx