

白背叶根化学成分研究

冯子明, 李福双, 徐建富, 张培成*

天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 中国医学科学院北京协和医学院药物研究所, 北京 100050

摘要: 目的 研究白背叶 *Mallotus apelta* 根的化学成分。方法 通过各种柱色谱进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 分离得到了9个化合物, 分别鉴定为 β -香树脂醇乙酸酯(1)、高根二醇(2)、羽扇豆-20(29)-烯-3 β , 30-二醇(3)、对羟基苯甲酸-2 α -羟基油桐酸酯(4)、 α -香树脂醇乙酸酯(5)、油桐酸(6)、槲皮素(7)、3-甲氧基-4-*O*- β -D-葡萄糖基苯甲酸(8)、勾儿茶素(9)。结论 化合物1~4、6、8、9为首次从野桐属植物中分离得到。

关键词: 白背叶; 野桐属; 高根二醇; 油桐酸; 勾儿茶素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)08-1489-03

Chemical constituents from roots of *Mallotus apelta*

FENG Zi-ming, LI Fu-shuang, XU Jian-fu, ZHANG Pei-cheng

Key Laboratory of Bioactive Substances and Resources Utilization of Chinese Herbal Medicine, Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the roots of *Mallotus apelta*. **Methods** Compounds were isolated and purified by using various separation technologies and their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectroscopic data. **Results** Nine compounds were identified as β -amyrin acetate (1), erythrodiol (2), lup-20(29)-en-3 β , 30-diol (3), 2 α -hydroxy-aleuritic acid 3-*p*-hydroxybenzoate (4), α -amyrin acetate (5), aleuritic acid (6), quercetin (7), 3-methoxy-4-*O*- β -D-glucopyranosyl benzoic acid (8), and berchemolide (9). **Conclusion** Compounds 1~4, 6, 8 and 9 are isolated from the plants *M. apelta* for the first time.

Key words: *Mallotus apelta* (Lour.) Muell. -Arg.; *Mallotus* Lour.; erythrodiol; aleuritic acid; berchemolide

白背叶 *Mallotus apelta* (Lour.) Muell.-Arg. 为大戟科 (Euphorbiaceae) 野桐属 *Mallotus* Lour. 植物, 又名酒药子树、白背木等, 灌木或小乔木, 生长于平原、丘陵及山地下部的灌木或草丛中, 分布于安徽、江西、海南等我国南方地区, 该植物叶背密生白色星状毛, 故名白背叶。白背叶是我国的传统中药, 具有清热利湿、解毒止痛和止血的功效, 用于治疗慢性肝炎、口疮、外伤出血等^[1], 新近研究发现白背叶具有较好的抗肝纤维化和抗肝炎作用。作者从白背叶根70%乙醇提取物中, 运用硅胶柱色谱、凝胶 Sephadex LH-20 色谱、反相柱色谱等多种分离手段, 得到9个化合物, 分别鉴定为 β -香树脂醇乙酸酯 (β -amyrin acetate, 1)、高根二醇 (erythrodiol, 2)、羽扇豆-20(29)-烯-3 β , 30-二醇 [lup-20(29)-en-3 β , 30-diol, 3]、对羟基苯甲酸-2 α -羟基油桐酸酯

(2 α -hydroxyaleuritic acid 3-*p*-hydroxybenzoate, 4)、 α -香树脂醇乙酸酯 (α -amyrin acetate, 5)、油桐酸 (aleuritic acid, 6)、槲皮素 (quercetin, 7)、3-甲氧基-4-*O*- β -D-葡萄糖基苯甲酸 (3-methoxy-4-*O*- β -D-glucopyranosyl benzoic acid, 8)、勾儿茶素 (berchemolide, 9)。其中化合物1~4、6、8、9为首次从野桐属植物中分离得到。

1 仪器与材料

XT-4 型熔点仪 (北京电光科学仪器厂); Spectronic 型紫外光谱仪 (美国, Thermo 公司); Inova 500 MHz 核磁共振仪 (美国, Varian 公司); Agilent 1200 Series 液相色谱仪 (美国, Agilent 公司); Diamonsil C₁₈ 分析型反相色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m) (北京迪马公司); SephadexTM LH-20 (Amersham Pharmacia Biotech, 瑞典); 柱色谱硅胶

收稿日期: 2011-12-21

基金项目: 国家科技重大专项综合平台子课题: 天然产物化学研究 (2009ZX09301-003-4-1)

*通讯作者 张培成 Tel: (010)63165231 Fax: (010)63017757 E-mail: pczhang@imm.ac.cn

(160~200 目, 200~300 目), 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂); Rp-C₁₈ (40~75 μ m), (Fuji Silysia 公司, 日本); 色谱甲醇 (天津科密欧公司); 其他试剂均为分析纯, 由北京化工厂生产。

白背叶于2005年10月采自海南省乐东县尖峰岭自然保护区, 由海南大学黄世满教授鉴定为白背叶 *Mallotus apelta* (Lour.) Muell. -Arg., 样本现存于中国医学科学院北京协和医学院药物研究所植物标本室。

2 提取与分离

白背叶根阴干后粉碎得粉末 5.5 kg, 用 70%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 1.5 h, 合并提取液, 减压浓缩得浸膏 275 g。将浸膏混悬分散于 2 000 mL 水中, 分别用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取 3 次, 各部分减压浓缩, 得到石油醚部位 28 g、醋酸乙酯部位 43 g、正丁醇部位 46 g、水部位 150 g。合并石油醚部位 27 g 和醋酸乙酯部位 39 g 进行硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇为流动相梯度洗脱, 分成 8 个部分 (Fr. A~H)。Fr. A 经 LH-20 凝胶柱色谱分离得化合物 **1** (5 mg); Fr. B 经 LH-20 凝胶柱色谱分离得化合物 **2** (8 mg)、**5** (15 mg); Fr. C 经 LH-20 凝胶柱色谱分离得化合物 **3** (8 mg)、**6** (15 mg); Fr. D 经 LH-20 凝胶柱色谱分离得化合物 **4** (10 mg)。Fr. E 经 LH-20 凝胶柱色谱分离得化合物 **7** (5 mg); 正丁醇部位 29 g 进行硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇为流动相梯度洗脱, 分成 6 个部分 (Fr. I~VI)。Fr. I 经 LH-20 凝胶柱色谱分离得化合物 **9** (8 mg); Fr. IV 经 LH-20 凝胶柱色谱分离得化合物 **8** (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶 (丙酮)。ESI-MS m/z : 469.3 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.19 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-12), 4.52 (1H, m, H-3), 2.05 (3H, s, H-Ac), 1.13 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-23), 0.97 (3H, s, H-24), 0.90 (3H, s, H-30), 0.89 (3H, s, H-28), 0.89 (3H, s, H-29), 0.87 (3H, s, H-26), 0.83 (3H, s, H-25); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 171.0 (-C=O), 145.2 (C-13), 121.6 (C-12), 80.9 (C-3), 55.2 (C-5), 47.5 (C-9), 47.2 (C-18), 46.7 (C-19), 41.7 (C-14), 39.8 (C-8), 38.2 (C-1), 37.7 (C-4), 37.1 (C-22), 36.8 (C-10), 34.7 (C-21), 33.3 (C-29), 32.5 (C-7), 32.4 (C-17), 31.0 (C-20), 28.3 (C-15), 28.0 (C-23), 26.9 (C-28), 26.1 (C-16), 25.9 (C-27), 23.6 (C-2), 23.5 (C-11), 23.5 (C-30), 21.3 (-OCOCH₃), 18.2 (C-6), 16.8 (C-24), 16.6 (C-26), 15.5 (C-25)。以上数据与文献报道

一致^[2], 故鉴定化合物 **1** 为 β -香树脂醇乙酸酯。

化合物 **2**: 无色针晶 (丙酮)。ESI-MS m/z : 425.5 $[M-H_2O+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.19 (1H, t, $J = 3.5$ Hz, H-12), 3.56 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-28), 3.22 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-28), 3.21 (1H, m, H-3), 1.16 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, H-24), 0.93 (3H, s, H-30), 0.88 (3H, s, H-29), 0.87 (3H, s, H-26), 0.78 (3H, s, H-25)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **2** 为高根二醇。

化合物 **3**: 无色针晶 (丙酮)。ESI-MS m/z : 441.2 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.84 (1H, brs, H-29a), 4.75 (1H, brs, H-29b), 4.72 (1H, t, $J = 5.5$ Hz, 30-OH), 4.25 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-30), 3.87 (1H, brs, H-30), 3.87 (1H, brs, 3-OH), 2.97 (1H, dd, $J = 10.5, 5.5$ Hz, H-3), 2.21 (1H, m, H-19), 1.98 (1H, m, H-21), 1.60 (1H, m, H-13), 1.62 (1H, m, H-1), 1.55 (1H, m, H-6), 1.42 (1H, m, H-18), 1.42 (1H, m, H-11), 1.42 (1H, m, H-15), 1.42 (1H, m, H-7), 1.42 (1H, m, H-16), 1.41 (1H, m, H-12), 1.39 (1H, m, H-6), 1.35 (1H, m, H-16), 1.32 (1H, m, H-21), 1.32 (1H, m, H-22a), 1.27 (1H, m, H-22b), 1.23 (1H, m, H-11), 1.21 (1H, m, H-9), 1.16 (1H, m, H-7), 1.13 (1H, m, H-12), 0.97 (3H, s, H-26), 0.93 (1H, m, H-15), 0.90 (3H, s, H-23), 0.86 (3H, s, H-27), 0.82 (1H, m, H-1), 0.75 (3H, s, H-25), 0.73 (3H, s, H-28), 0.67 (1H, brs, H-5), 0.64 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 154.9 (C-20), 105.5 (C-29), 76.7 (C-3), 62.5 (C-38), 54.8 (C-5), 49.8 (C-9), 47.9 (C-18), 43.1 (C-19), 42.5 (C-14), 42.2 (C-17), 40.3 (C-8), 39.0 (C-22), 38.4 (C-4), 38.2 (C-1), 37.5 (C-13), 36.6 (C-10), 34.9 (C-16), 33.8 (C-7), 31.0 (C-21), 28.0 (C-23), 27.1 (C-2), 26.9 (C-15), 25.9 (C-12), 20.4 (C-11), 17.9 (C-6), 17.4 (C-28), 15.8 (C-24), 15.7 (C-25), 15.6 (C-26), 14.3 (C-27)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为羽扇豆-20(29)-烯-3 β , 30-二醇。

化合物 **4**: 白色无定形粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.83 (1H, s, -COOH), 10.2 (1H, s, 4'-OH), 7.82 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.84 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.46 (1H, m, H-15), 4.56 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 3.74 (1H, dt, $J = 9.5, 4.0$ Hz, H-2), 3.15 (1H, m, H-18), 3.15 (1H, m, H-16), 2.30 (1H, m, H-1), 1.91 (1H, m, H-16), 1.27 (1H, m, H-1), 0.96 (3H, s, H-26), 0.91 (3H, s, H-24), 0.91 (3H, s, H-25),

0.91 (3H, s, H-27), 0.91 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, s, H-29), 0.77 (3H, s, H-23); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.5 (C-28), 165.4 (C-7'), 161.5 (C-4'), 159.6 (C-14), 131.3 (C-2', 6'), 121.2 (C-1'), 115.8 (C-15), 115.1 (C-3', 5'), 83.7 (C-3), 64.8 (C-2), 54.6 (C-5), 50.0 (C-17), 48.4 (C-9), 46.7 (C-1), 39.0 (C-4), 18.2 (C-6), 40.4 (C-7), 38.3 (C-8), 36.7 (C-10), 16.9 (C-11), 33.0 (C-12), 34.9 (C-13), 31.3 (C-16), 41.0 (C-18), 33.4 (C-19), 28.9 (C-20), 31.9 (C-21), 30.3 (C-22), 28.3 (C-23), 17.6 (C-24), 16.2 (C-25), 25.6 (C-26), 21.8 (C-27), 31.3 (C-29), 28.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为对羟基苯甲酸-2 α -羟基油桐酸酯。

化合物 **5**: 无色针晶(丙酮)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.69 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-12), 4.51 (1H, m, H-3), 2.04 (3H, s, - COCH_3), 1.02 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-23), 0.84 (3H, s, H-29), 0.84 (3H, s, H-30), 0.83 (3H, s, H-25), 0.83 (3H, s, H-26), 0.83 (3H, s, H-28), 0.81 (3H, s, H-24); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 171.1 (C=O), 137.7 (C-13), 126.3 (C-12), 80.6 (C-3), 55.8 (C-18), 55.0 (C-5), 49.0 (C-9), 47.2 (C-14), 44.0 (C-22), 39.8 (C-8), 38.1 (C-20), 37.6 (C-19), 36.9 (C-1), 36.5 (C-4), 36.2 (C-10), 33.3 (C-17), 32.8 (C-7), 31.1 (C-21), 29.7 (C-15), 28.2 (C-28), 28.0 (C-23), 27.4 (C-16), 23.5 (C-2), 23.5 (C-11), 22.8 (C-27), 22.2 (C-30), 21.3 (- OCOCH_3), 18.2 (C-6), 18.0 (C-29), 16.7 (C-26), 16.4 (C-24), 16.4 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为 α -香树脂醇乙酸酯。

化合物 **6**: 无色针晶(丙酮)。ESI-MS m/z : 479.3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.69 (1H, s, H-15), 3.69 (1H, m, H-3), 1.22 (3H, s, H-23), 1.22 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-30), 0.86 (3H, s, H-24), 0.83 (3H, s, H-29), 0.73 (3H, s, H-25)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为油桐酸。

化合物 **7**: 黄色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.89 (1H, s, 5-OH), 7.82 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.70 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 6.99 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.51 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.25 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。以上数据与文献报道一致^[8]。该化合物与槲皮素对照品在聚酰胺薄膜混合点样, 以3种不同展开剂展开, 均显示1个

斑点, 故化合物 **7** 鉴定为槲皮素。

化合物 **8**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 353.0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.74 (1H, brs, H-2), 7.49 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 7.13 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 5.01 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 3.79 (3H, s, 3- OCH_3), 3.66 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-6'a), 3.46 (1H, dd, $J = 5.5, 11.5$ Hz, H-6'b), 3.34 (1H, m, H-2'), 3.34 (1H, m, H-5'), 3.29 (1H, m, H-3'), 3.18 (1H, m, H-4')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为 3-甲氧基-4- O - β -D-葡萄糖基苯甲酸。

化合物 **9**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 647.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.74 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 7.40 (1H, brs, H-2), 7.37 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 5.41 (1H, brs, H-1'), 4.40 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-6'), 4.09 (1H, m, H-6'), 3.98 (1H, m, H-5'), 3.78 (3H, s, 3- OCH_3), 3.37 (1H, m, H-2'), 3.30 (1H, m, H-3'), 3.17 (1H, m, H-4'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.0 (C-7), 150.7 (C-4), 149.3 (C-3), 123.8 (C-6), 123.4 (C-1), 115.4 (C-5), 113.0 (C-2), 99.2 (C-1'), 77.8 (C-3'), 74.4 (C-5'), 73.7 (C-2'), 71.5 (C-4'), 66.0 (C-6'), 56.4 (3- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为勾儿茶素。

参考文献

- [1] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1975.
- [2] 简丽, 丁立军, 庞丽纹, 等. 狼毒大戟水提取物中化学成分的分离与鉴定 [J]. 精细化工, 2005, 22(9): 675-677.
- [3] Ito A, Chai H B, Kardono L B S, *et al*. Saponins from the bark of *Nephelium maingayi* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(2): 201-205.
- [4] Abdel-Mogib M. A lupane triterpenoid from *Maerua oblongifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(3): 445-448.
- [5] Chaudhuri S K, Fullas F, Brown D M, *et al*. Isolation and structural elucidation of pentacyclic triterpenoids from *Maprounea africana* [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(1): 1-9.
- [6] 陈书红, 杨峻山, 任风芝, 等. 香加皮的抗肿瘤活性成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(4): 519-520.
- [7] Yang S M, Liu X K, Qing C, *et al*. Chemical constituents from the roots of *Homonoia riparia* [J]. *Acta Pharm Sin*, 2007, 42(3): 285-289.
- [8] 李国成, 陈楚雄, 罗嘉玲, 等. 杨梅叶降血糖有效部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(5): 863-865.
- [9] Sakurai N, Kobayashi M, Shigihara A, *et al*. Berchemolide, a novel dimeric vanillic acid glucoside from *Berchemia racemosa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(4): 851-853.